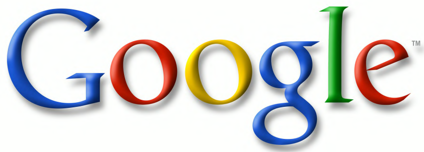




S. Lawrence Bigelow.
1610.

ANLEITUNG ZUR DARSTELLUNG

ANORGANISCHER PRÄPARATE

VON

DR. C. RÜST,
PRIVATDOZENT DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT GENF.

MIT 16 IN DEN TEXT GEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.



STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1903.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Vorwort.

Vorliegendes Werkchen ist das Resultat langjähriger Laboratoriumserfahrungen und bezweckt, den Schülern eine kleine Auswahl gut erprobter und sorgfältig ausgearbeiteter anorganischer Präparate zu geben.

Was die Schreibweise der Formeln betrifft, so schreibe ich, wie es in der organischen Chemie üblich ist, die Sauerstoffsäuren und deren Salze derart, daß die negative Gruppe voransteht, also zum Beispiel SO_4H_2. Für die Wasserstoffsäure ist die alte Schreibweise beibehalten.

Zum Schlusse bitte ich die Herren Fachgenossen, mich gütigst auf etwaige Mängel, die beim Gebrauch bemerkbar werden sollten, aufmerksam machen zu wollen.

Genf im April 1903.

Dr. C. Rüst.

Inhalt.

Präparate.

Tabellen.

Einleitung.

Bei der Darstellung irgendwelchen Präparates kommt es zunächst darauf an, sich über die dabei verlaufenden chemischen Reaktionen genau Rechenschaft zu geben. Hat man die betreffenden Gleichungen aufgeschrieben, so ergeben sich daraus leicht durch Einsetzen der Molekulargewichte die Mengenverhältnisse der einzelnen Körper, welche bei der Darstellung anzuwenden sind. Gegebenen Falls, wenn eine bestimmte Menge eines Präparates darzustellen ist, lassen sich die Mengen danach leicht umrechnen.

Es handelt sich bei den Darstellungen nun meist darum, erstens ein möglichst reines Präparat zu erzielen und zweitens außerdem dieses reine Produkt in möglichst großer Quantität zu gewinnen. Da die Ausgangsmaterialien nicht immer rein sind, so läßt sich auch meist nicht die theoretische Menge erzielen; nichtsdestoweniger hat man sie jedoch zu berechnen. Anderseits wägt man das rein erhaltene Produkt und berechnet wie viel Prozent es von dem ausmacht, was man theoretisch hätte erhalten können.

Das Verhältnis ist die Ausbeute. Man hat zu trachten, dieselbe möglichst hoch zu bekommen.

Von der Reinheit des dargestellten Körpers hat man sich zu vergewissern, sei es durch qualitative Analyse, indem man die völlige Abwesenheit gewisser Verunreinigungen konstatiert, sei es durch quantitative Bestimmung der Base oder der Säure eines Salzes.

Bei den meisten Reaktionen wird man außer dem darzustellenden Körper noch andere sogenannte Nebenprodukte erhalten. Letztere sind nicht etwa zu vernachlässigen, sondern

zu isolieren und ebenfalls in möglichst reiner Form zu gewinnen. In der Großtechnik sind es häufig gerade diese Nebenprodukte, deren Aufarbeitung einen Prozeß gewinnbringend machen.

Die erhaltenen reinen Produkte sind je nach ihrer Natur in Gläsern wohl aufzubewahren. Sie sollen genau etikettiert sein. Die Etikette enthalte folgende Angaben: Die Bezeichnung des Körpers, sei es den Namen, sei es die chemische Formel desselben, die Menge in Grammen angegeben, eine Notiz über die Reinheit und schließlich das Datum der Darstellung.

Für die Aufstellung der Apparate gewöhne man sich daran, dieselben in etwas gefälliger Form aufzubauen. Es mögen einige allgemeine Punkte erwähnt sein, welche hiezu beitragen, und welche außerdem auch noch aus Zweckmäßigkeitsgründen zu beachten sind.

Die anzuwendenden Gefäße wähle man in Größen, welche die aufzunehmenden Mengen bequem fassen können. Ein zu großes Gefäß ist unpraktisch und unschön, ein zu kleines oder zu knapp bemessenes führt häufig während der Reaktion ein Ueberlaufen oder Uebersteigen bei eintretender Schaumbildung herbei. Man sieht sich genötigt die Darstellung zu unterbrechen, Gefäße rasch auszuwechseln und dergleichen mehr.

Verbindet man Apparate oder Gefäße durch Glasröhren, so sollten dieselben auch von passender Weite gewählt werden, je dem Zwecke entsprechend. Sehr häufig handelt es sich darum, Glasröhren zu biegen. Das Biegen des Rohres führt man über einer leuchtenden Gasflamme, einem gewöhnlichen Schmetterlingsbrenner aus.

Mit einer derartigen Flamme wird ein ziemlich langer Teil der Glasröhre gleichmäßig erweicht und man erhält beim Biegen einen gleichmäßigen Bogen, ohne daß sich das Lumen des Rohres dabei beträchtlich vermindert. Sucht man ein Rohr in einer Bunsenflamme zu biegen, so wird nur eine kurze Strecke genügend erweicht und beim Biegen knickt das Rohr ein, wobei es sich meistens sehr stark verengt.

Man bringt das zu biegende Rohr zunächst über die

Flamme, um es allmählich anzuwärmen. Dabei rußt es an. Nach und nach geht man tiefer und verweilt mit dem Rohr, unter ständigem Drehen desselben in dem oberen leuchtenden Teile der Flamme. Versucht man das Rohr zu biegen, so wird man bald den Punkt erkennen, bei dem das Glas genügend erweicht ist. Man führt die Biegung aus, während das Rohr noch in der Flamme gehalten wird. Einen sehr schönen Bogen erzielt man auch, wenn man das Rohr so lange in der Flamme beläßt, bis es sich von selber herabsenkt.

Das Abschneiden der Glasröhre auf die gewünschte Länge geschieht in folgender Weise. Man macht mit einer scharfen Dreikantfeile, oder einem eigenen Glasmesser, an der zu trennenden Stelle einen Einschnitt. Um nun die beiden Teile voneinander zu trennen, erfaßt man das Rohr mit beiden Händen, so daß die beiden Daumen unter die zu trennende Stelle kommen, zieht alsdann, indem man gleichzeitig etwas biegt. Man kann auch die Trennung herbeiführen, indem man zunächst den Einschnitt mit einem in der Flamme erweichten Glasstabe erwärmt und dann einen Tropfen kaltes Wasser darauf fallen läßt. (Letzteres Verfahren ist bei weiten, dickeren Glasröhren sehr zu empfehlen.)

Die so erhaltenen Bruchflächen zeigen scharfe, schneidende Ränder. Man bringt sie in eine Gasflamme und läßt darin das Rohr unter fortwährendem Drehen so weit erweichen, bis sich die Ränder von selbst abrunden. Dieses Rundschmelzen führt man mit allen Glasrohrenden aus.

Stellt man die Verbindung der Glasröhren untereinander mittels Kautschukschläuchen her, so beachte man, daß die beiden Glasränder sich beinahe berühren. Es hat dies den doppelten Vorteil, daß einmal die Gummirohre den durchgehenden Gasen oder Flüssigkeiten wenig Angriffsfläche bieten, und zum anderen eine Ersparnis an Material. Um die Schlauchenden leicht über die Glasröhre zu streifen, haucht man vorher hindurch, oder befeuchtet dieselben leicht im Innern mit etwas Speichel, einem Tropfen Wasser oder stark verdünntem Alkali.

Soll die Verbindungsstelle eine gewisse Beweglichkeit bewahren, so hat man natürlich das Schlauchende länger zu

wählen, jedoch nehme man es nicht länger, als zu dem gedachten Zwecke erforderlich ist.

Bei der Anwendung von Korkstopfen wähle man solche aus gutem, weichen Materiale aus und erweiche dieselben noch zuvor durch Zusammendrücken zwischen den Fingern, oder mit Hilfe einer Korkpresse. Zum Durchbohren der Korke verwendet man entweder eine runde Feile von entsprechender Stärke, oder Korkbohrer. Dieselben sollen gut schneidend sein, um ein glattes Loch zu erzielen[1]). Das Loch soll unbedingt von passender Weite sein, so daß das Glasrohr mit leichter Reibung hindurchgeführt werden kann. Ist das Loch zu eng, so hilft man mit der Rundfeile etwas nach. Gutes Abrunden der Glasränder und eventuelles Befeuchten mit Wasser oder stark verdünntem Alkali erleichtert ungemein. Letzteres Mittel ist zumal bei Verwendung von Kautschukstopfen sehr empfehlenswert. Man vermeide stets ein Glasrohr mit Gewalt in eine zu enge Bohrung hineinzutreiben. Der Versuch endet fast immer mit Zertrümmerung des Glasrohres und häufig noch obendrein mit übel zerschnittenen Fingern.

Ist der ganze Apparat zu einem Versuche fertig zusammengestellt, so überzeuge man sich, bevor man ihn in Tätigkeit setzt, erst nochmals davon, daß alle Stopfen und Verbindungen gut schließen. Bei Anwendung von Waschflaschen sehe man nochmals nach, ob dieselben auch in richtiger Weise eingeschaltet sind.

Die Beachtung dieser allgemeinen Gesichtspunkte wird zu einem sicheren Gelingen der Versuche beitragen.

---

[1]) Sehr praktische Korkbohrmaschinen liefert Hugershoff in Leipzig.

Nr. 1. **Kaliumnitrat.** NO_3K. Kalisalpeter.

Man gewinnt den Kalisalpeter durch Umsetzung des Chili- oder Natronsalpeters mit Chlorkalium.



$$NO_3Na + KCl = NO_3K + NaCl.$$

Es bildet sich der allgemeinen Regel nach das am schwersten lösliche Salz, in diesem Falle das Kaliumnitrat.

In 100 Teilen kaltem Wasser sind löslich:

NO_3K	25 Teile,	KCl	32 Teile,
NO_3Na	80 „	NaCl	35 „

Darstellung:

85 g Natriumnitrat,
75 g Chlorkalium,
100 ccm destilliertes Wasser.

Man löst in einer Porzellanschale in 100 ccm siedendem Wasser 85 g Chilisalpeter und trägt unter fortwährendem Umrühren in kleinen Quantitäten nach und nach 75 g fein gepulvertes Chlorkalium ein. Ist alles eingetragen, so erhält man noch eine halbe Stunde im Sieden und ersetzt das verdampfte Wasser immer wieder.

Die Trennung des Kaliumnitrats von dem gebildeten Chlornatrium beruht auf den verschiedenen Löslichkeitsverhältnissen der beiden Salze in heißem Wasser. In kaltem Wasser ist das Kaliumnitrat, wie oben erwähnt, bedeutend schwerer löslich als das Chlornatrium, anders aber in heißem Wasser; hier ist das Kaliumsalz leicht löslich, während das Chlornatrium nur wenig mehr löslich ist als in kaltem Wasser.

In 100 Teilen heißem Wasser sind löslich:

NO_3K 247 Teile, NaCl 39,5 Teile.

Erwärmt man also ein Gemisch der beiden Salze mit Wasser, so nimmt das Wasser zunächst das Kaliumnitrat auf und das Chlornatrium bleibt größtenteils ungelöst zurück.

Man filtriert daher die oben erhaltene Lösung, um Abkühlung zu vermeiden, unter Anwendung eines Heißwassertrichters, durch ein Faltenfilter und läßt zum Kristallisieren erkalten. Man sammelt die ausgeschiedenen Kristalle auf einem Trichter und wäscht dieselben mit wenig kaltem Wasser.

Fig. 1.



Heißwassertrichter.

Das auf dem Faltenfilter verbliebene Chlornatrium wird mit etwas warmem Wasser abgespült. Die Mutterlauge der Kristallisation wird mit dem erhaltenen Waschwasser vereinigt und eingedampft, um noch eine zweite Kristallisation zu geben.

Die erhaltenen Kristalle werden vereinigt und aus heißem Wasser so lange umkristallisiert, bis die Lösung eines Kristalles keine Chlorreaktion mehr gibt.

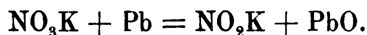
Eigenschaften:

Der Kalisalpeter kristallisiert ohne Kristallwasser in großen, rechtseitigen, rhombischen Prismen. Er ist luftbeständig und im Gegensatz zum Natronsalpeter nicht hygroskopisch. Er besitzt einen kühlenden, scharf salzigen Geschmack. Bis auf 339° erhitzt, schmilzt der Salpeter zu einem dünnflüssigen Liquidum, noch stärker erhitzt, zersetzt er sich, wobei Sauerstoff entweicht und salpetrigsaures Kalium hinterbleibt. Der Salpeter ist in Wasser ziemlich löslich, und seine Löslichkeit nimmt mit der Temperatur bedeutend zu. Eine heiß gesättigte Lösung siedet bei 114°.

100 Teile Wasser lösen bei	0°	13	Teile Salpeter,
„ „ „ „ „	100°	247	„ „
„ „ „ „ „	114°	327	„ „

Nr. 2. **Salpetrigsaures Kalium.** NO_2K. Kaliumnitrit.

Wie beim Kaliumnitrat erwähnt, schmilzt dasselbe bei 340° unter Sauerstoffentwicklung und gleichzeitiger Bildung von Kaliumnitrit. Leichter und vollständiger verläuft diese Reduktion bei Zusatz eines leicht oxydierbaren Metalles wie zum Beispiel Blei.



$$NO_3K + Pb = NO_2K + PbO.$$

Darstellung:

100 g Kaliumnitrat,
204 g Blei in Stücke zerschnitten.

In einer eisernen Schale oder einem Tiegel erhitzt man 100 g Kaliumnitrat zum Schmelzen und trägt unter gutem Umrühren mit einem eisernen Spatel portionsweise 204 g Blei ein. Das Blei wird lebhaft oxydiert, und bei fleißigem Umrühren ist die Reaktion in 25—30 Minuten meist vollendet.

Man gießt die noch breiige Masse in eine andere größere Eisenschale aus, oder auf ein großes Eisenblech, um sie hernach leichter zerkleinern zu können.

Die gut gepulverte Reaktionsmasse wird wiederholt mit siedendem Wasser ausgezogen und die Lauge durch ein Faltenfilter filtriert. In die noch heißen vereinigten Filtrate leitet man während einiger Minuten, nicht länger, Kohlensäure, um in Lösung gegangene Bleiverbindungen als Karbonate auszufällen, und nach nochmaliger Filtration wird auf dem Wasserbade eingedampft. Man neutralisiert die erhaltene Lösung genau mit verdünnter Salpetersäure und läßt erkalten. Es scheiden sich Kristalle von unangegriffenem Kaliumnitrat aus, welche abfiltriert werden. Die Lösung wird nunmehr zur Trockene eingedampft und die restierende Salzmasse auf freier Flamme eingeschmolzen. Man gießt die flüssige Masse auf ein Eisenblech aus, zerschlägt dieselbe und füllt die Stücke noch warm in eine vorher tarierte Pulverflasche ein.

Eigenschaften:

Das geschmolzene Kaliumnitrit bildet eine weiße faserig

kristallinische Masse, welche aus der Luft Wasser anzieht und zerfließt. Den Gehalt an Nitrit bestimme man durch Titration mit Kaliumpermanganat.

Nr. 3. **Salpetersaures Blei.** $(NO_3)_2Pb$. Bleinitrat.

Das bei der Kaliumnitrit-Darstellung als Nebenprodukt erhaltene Bleioxyd führt man durch Lösen in verdünnter Salpetersäure in Bleinitrat über.



$$PbO + 2 \,.\, NO_3H = (NO_3)_2Pb = H_2O.$$

Nachdem, um alles Kalisalz zu entfernen, das Bleioxyd gründlich mit heißem Wasser ausgewaschen ist, gibt man es in ein Becherglas und fügt unter Umrühren so viel verdünnte Salpetersäure hinzu, bis nahezu alles in Lösung gegangen ist. Dann erhitzt man zum Sieden, setzt eventuell, wenn nicht alles Bleinitrat gelöst ist, Wasser hinzu, filtriert und läßt kristallisieren. Zur weiteren Reinigung wird nochmals aus heißem Wasser umkristallisiert.

Das Salz kann auch durch direktes Auflösen von Blei in Salpetersäure erhalten werden. Man verwende alsdann auf:

50 g Blei,

41 g HNO_3 = 181 ccm einer Säure vom spez. Gew. 1,12.

Eigenschaften:

Das Bleinitrat bildet reguläre meist oktaedrische Kristalle von weißer Farbe. Bei gewöhnlicher Temperatur lösen sich zirka 50 Teile Salz in 100 Teilen Wasser. In der Rotglühhitze schmilzt es und zersetzt sich in Bleioxyd, Stickstoffdioxyd und Sauerstoff.



$$(NO_3)_2Pb = PbO + 2\, NO_2 + O.$$

Nr. 4. **Bleisuperoxyd.** PbO_2. Bleidioxyd.

Das Bleioxyd oder Salze desselben lassen sich durch Oxydationsmittel in Bleisuperoxyd überführen. Auch kann man vom intermediären Oxyd Pb_2O_3 der Mennige ausgehen,

welche beim Behandeln mit Salpetersäure das, in dieser Säure unlösliche, Bleidioxyd hinterläßt, während das Bleioxyd gelöst wird.



$$Pb_2O_3 = PbO_2 + PbO.$$

I.

Darstellung:

50 g Bleiacetat, *100 g Chlorkalk,*
100 ccm Wasser, *250 ccm Wasser.*

Man löst 50 g Bleiacetat in 100 ccm Wasser in einer geräumigen Porzellanschale auf. Anderseits bereitet man sich eine Chlorkalklösung, indem man 100 g 30—35 prozentigen Chlorkalk mit 100 ccm Wasser in einer Reibschale behandelt, und nachdem ein homogener Brei entstanden ist, mit 150 ccm Wasser verdünnt und die erhaltene Lösung durch ein Faltenfilter gibt. Das auf dem Filter verbleibende kann man noch mit einigen Kubikcentimetern Wasser nachwaschen.

Nun werden beide Lösungen unter gutem Umrühren in der Porzellanschale gemischt und zum Sieden erhitzt. Man kocht so lange, als noch Essigsäure mit dem Geruch wahrgenommen werden kann. Hernach läßt man etwas absitzen, filtriert einige Kubikcentimeter in ein Reagenzrohr und versetzt mit etwas Chlorkalklösung. Entsteht beim Aufkochen noch ein brauner Niederschlag, so fehlte es an Chlorkalklösung, von welcher der Hauptmenge noch so lange zuzusetzen ist, bis eine Probe kein unzersetztes Bleiacetat mehr enthält.

Man kann auch die Prüfung mit Schwefelwasserstoffwasser ausführen, jedoch hat man dann einen geringen Substanzverlust, während man die mit Chlorkalklösung behandelten Proben einfach wieder zur Hauptmenge zugibt.

Ist die Reaktion vollständig beendet, so dekantiert man die klare Flüssigkeit und wäscht das gebildete Bleisuperoxyd wiederholt durch Dekantation mit heißem Wasser aus. Nach gutem Waschen gibt man den Niederschlag auf einen Porzellantrichter und saugt denselben an der Pumpe gut ab.

Man bewahrt das Präparat in feuchtem Zustande (Pastenform) in einer Pulverflasche mit Glasstopfen auf, da es für viele Verwendungen zweckmäßiger ist, es nicht getrocknet zu

haben. Wünscht man es jedoch zu trocknen, so gibt man es in eine Porzellanschale und trocknet es auf dem Wasserbade.

Von 50 g Bleiacetat ausgehend erhält man durchschnittlich 30 g Bleisuperoxyd, was einer Ausbeute von etwa 99 Prozent entspricht.

Eigenschaften:

Das Bleisuperoxyd bildet ein dunkelbraunes Pulver, oder braune sechsseitige Tafeln von gelbem Reflex und einem spezifischen Gewichte von 8,933. Beim Glühen geht es in Oxyd über. 5 g des Superoxydes mit 60 ccm Wasser und wenig verdünnter Salpetersäure gekocht und die Flüssigkeit filtriert, sollen in einer Probe mit Silbernitrat keine Fällung geben, eine andere Probe auf einem Uhrglase verdampft darf keinen Rückstand hinterlassen.

II.

Darstellung:

60 g Mennige,
100 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,25.

Man digeriert 60 g Mennige in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade mit 100 ccm Salpetersäure so lange, bis das Produkt rein braun geworden ist. Dann wäscht man durch Dekantation mit heißem Wasser. Die ersten Waschwässer sind aufzubewahren und durch Eindampfen auf Bleinitrat zu verarbeiten. Das reine Bleisuperoxyd wird wie sub I angegeben aufbewahrt.

4 Teile Mennige geben 1,5 Teile Bleisuperoxyd. Die Ausbeute schwankt je nach der Reinheit der angewandten Mennige.

Nr. 5. **Chlorbaryum.** $BaCl_2 + 2$ aq.

Darstellung:

100 g Baryumkarbonat (Witherit),
100 ccm konzentrierte rohe Salzsäure spez. Gew. 1,16,
300 ccm Wasser.



$$CO_3Ba + 2\,HCl = BaCl_2 + H_2O + CO_2.$$

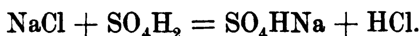
Man verdünnt in einer geräumigen Porzellanschale 100 ccm konzentrierte rohe Salzsäure mit 300 ccm Wasser und trägt in dieses Gemisch unter gutem Umrühren 100 g fein gepulvertes Baryumkarbonat in kleinen Portionen nach und nach ein. Sollte alles Baryumkarbonat in Lösung gegangen sein, so setzt man noch so viel davon zu, bis ein Teil desselben ungelöst bleibt und erhitzt die Lösung zum Sieden. Durch den Ueberschuß an Baryumkarbonat wird etwa vorhandenes und in Lösung gegangenes Eisen (das sich in den meisten Witheritsorten findet) in Karbonat umgesetzt und ausgefällt. Um die Umsetzung möglichst zu beschleunigen und zu vervollständigen, kann man durch Zusatz von etwas Bromwasser das Eisen zuvor oxydieren.

Nach einiger Zeit filtriert man eine kleine Probe in ein Reagenzrohr ab und prüft darin mit Rhodankaliumlösung (oder Rhodanammonlösung), ob noch Eisen in der Lösung vorhanden ist. Erweist sich die Lösung als eisenfrei, so wird sie filtriert und auf dem Wasserbade soweit eingedampft, bis sich auf der Oberfläche eine Kristallhaut zu zeigen beginnt. Nun läßt man ruhig erkalten, wobei der größte Teil des gebildeten Baryumchlorids in Kristallen sich abscheidet. Man trennt dieselben durch Filtration und kann aus der Mutterlauge durch weiteres Eindampfen noch eine neue Portion gewinnen. War das Ausgangsmaterial calciumhaltig, so verbleibt das Chlorcalcium wegen seiner bedeutend größeren Löslichkeit in den Mutterlaugen.

Um das gewonnene Salz zu reinigen, löst man es nochmals in nur soviel kochendem Wasser, daß eine heiß gesättigte Lösung entsteht, aus der beim Erkalten das meiste auskristallisiert.

Ein anderer Weg zur Reinigung und Abscheidung ist der, daß man in die kalt gesättigte Lösung des Salzes gasförmigen Chlorwasserstoff bis zur Sättigung einleitet. Bei dieser Methode erzielt man ein sehr reines fein kristallinisches Pulver des Chlorbaryums.

Die Entwicklung des Salzsäuregases geschieht in einem etwa 500 ccm fassenden Kolben durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kochsalz.

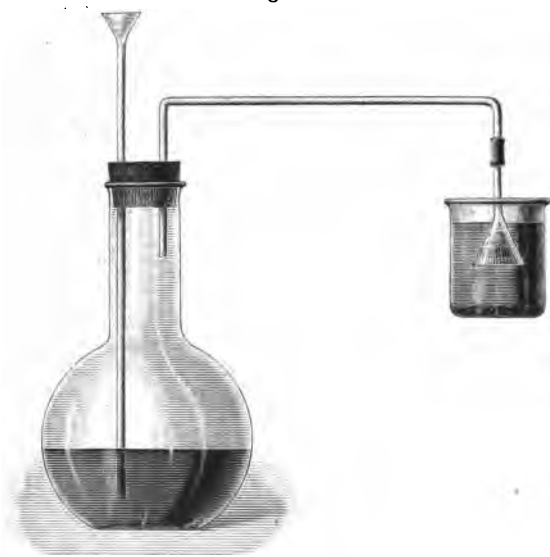


$$NaCl + SO_4H_2 = SO_4HNa + HCl.$$

100 g Chlornatrium,
100 ccm konzentrierte Schwefelsäure (roh) zu 95 %,
30 ccm Wasser.

Man mischt zunächst in einem Kolben 100 ccm Schwefelsäure mit 30 ccm Wasser und zwar so, daß man die Schwefelsäure in das Wasser gibt[1]). Bei der Mischung tritt eine sehr

Fig. 2.



Entwicklung und Einleiten von Salzsäuregas.

lebhafte Erwärmung ein. Nach dem völligen Erkalten der Mischung gießt man sie auf die in einem Kolben von zirka 500 ccm Inhalt befindlichen 100 g Chlornatrium. Der Kolben wird mit einem Sicherheitsrohr und einem rechtwinklig gebogenen Gasableitungsrohr, welche durch einen doppelt durchbohrten Korken gehen, versehen. Durch gelindes Erwärmen läßt sich ein sehr regelmäßiger Strom von Salzsäuregas er-

[1]) Das Verdünnen von Säuren und Alkalien führt man stets so aus, daß man die zu verdünnende Flüssigkeit in Wasser gießt. Es geschieht dies, damit bei eintretender lebhafter Erwärmung und etwaigem Spritzen wenigstens nur verdünntere Lösung herausgeschleudert werden kann.

zielen. Zum Einleiten des Gases bedient man sich zweckmäßig eines Trichters, dessen Oeffnung nach unten gerichtet ist. Ein einfaches Glasrohr würde sich bald durch ausgeschiedene Kristalle verstopfen.

Das ausgeschiedene Kristallpulver sammelt man auf einem Trichter und saugt mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe die Flüssigkeit möglichst ab. Dann deckt man noch zweimal mit wenig destilliertem Wasser. Nach möglichst gutem Absaugen trocknet man das Produkt in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade.

Eigenschaften:

Das Chlorbaryum kristallisiert in farblosen, flachen, vierseitigen rhombischen Tafeln und hält zwei Moleküle Kristallwasser. Bei 100° verlieren die Kristalle das gesamte Wasser, welches aber beim Liegen an der Luft langsam wieder aufgenommen wird. Der Geschmack ist bitter, ekelerregend. Chlorbaryum ist stark giftig.

Nr. 6. **Baryumdithionat.** $S_2O_6Ba + 2\ aq.$

Durch Umsetzung des Mangandithionates mit Baryumhydrat bildet sich dieses Salz.



$$S_2O_6Mn + Ba(OH)_2 = S_2O_6Ba + Mn(OH)_2.$$

Die Manganverbindung entsteht direkt durch Behandeln von in Wasser suspendiertem Mangansuperoxyd mit schwefliger Säure.



$$MnO_2 + 2\ SO_2 = S_2O_6Mn.$$

Darstellung:

50 g Mangansuperoxyd, *201,7 g Baryumhydrat,*
250 g Wasser, *200 ccm Wasser.*
Schweflige Säure (Anhydrid) bis zur Sättigung.

Die erforderliche Menge schwefliger Säure kann einem Zylinder entnommen werden, welcher sie in flüssigem Zustande enthält, oder sie wird nach der auf S. 21 beschriebenen Methode dargestellt, oder man kann sie auch durch Zersetzen von

Bisulfitlauge mit Säure entwickeln. In den beiden letzten Fällen ist die erforderliche Menge zu berechnen.

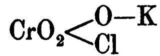
50 g fein gepulvertes Mangansuperoxyd (Braunstein) werden in einem Halbliterkolben in 250 ccm Wasser suspendiert und schweflige Säure eingeleitet. Der Kolben wird zur Kühlung während des Einleitens der schwefligen Säure in ein Gefäß mit kaltem Wasser gestellt. Eventuell fügt man einige Eisstücke hinzu, wenn die Kühlung mit Wasser nicht ausreicht.

Ist der größte Teil des Mangansuperoxyds verschwunden, alles pflegt sich nicht zu lösen, da Gang und andere Verunreinigungen zurückbleiben, so füllt man den Gesamtinhalt des Kolbens, unbekümmert um das Ungelöste, in eine geräumige Porzellanschale um und erwärmt. Man bereitet währenddem eine gesättigte Lauge von 201,7 g Baryumhydrat in 200 ccm heißem Wasser und fügt diese unter Umrühren zur obigen Lösung des Mangandithionates. Mit Hilfe einer Pipette entnimmt man eine Probe, filtriert in ein Reagenzrohr und versetzt mit einigen Tropfen Schwefelammonium. Wird noch Mangansulfür gefällt, so ist noch mehr Baryumhydratlösung zuzusetzen. Man wiederhole die Prüfung und eventuellen Zusatz, bis kein Mangansulfür mehr gefällt wird. Ist letzteres der Fall, so filtriert man und wäscht den Niederschlag etwas mit heißem Wasser aus. Nun leitet man in das Filtrat Kohlensäure ein, um etwa im Ueberschuß vorhandenes Baryumhydrat als Karbonat auszufällen. Nach nochmaligem Filtrieren dampft man ein und läßt zum Kristallisieren erkalten.

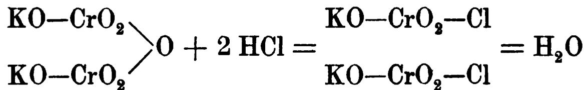
Eigenschaften:

Das Baryumdithionat bildet farblose, glänzende Kristalle, welche bei 100° alles Kristallwasser verlieren und undurchsichtig werden. Man hat daher die erhaltenen Kristalle nur an der Luft zwischen Filtrierpapier zu trocknen. Den Reinheitsgrad bestimme man analytisch, indem man eine gewogene Menge im Tiegel glüht. Aus der Menge des zurückbleibenden Baryumsulfates berechnet man den Gehalt an Baryumoxyd (45,96 % BaO).

Nr. 7. **Chlorchromsaures Kalium.** CrO_3ClK. Kaliumchlorochromat.



Durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Kaliumbichromat wird ein Sauerstoffatom desselben durch zwei Chloratome ersetzt unter Austritt von Wasser.



Darstellung:

50 g Kaliumbichromat,
50 ccm Wasser,
65 ccm konzentrierte reine Salzsäure.

50 g feingepulvertes Kaliumbichromat werden unter Erwärmen in einem Becherglase von zirka 300 ccm Inhalt in 65 ccm reiner konzentrierter Salzsäure, welche mit 50 ccm Wasser verdünnt wurden, gelöst. Nach vollständiger Lösung wird durch einen Heißwassertrichter filtriert und zum Kristallisieren beiseite gesetzt. Nach etwa 24 Stunden saugt man die gebildeten Kristalle an der Wasserstrahlpumpe gut ab und trocknet sie auf einem Tonteller.

Eigenschaften:

Das chlorchromsaure Kalium bildet rote, glänzende Kristallnadeln, welche, auf 100° erhitzt, Chlor abgeben. Im Reagenzrohr mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, geben sie ein Destillat von roten Dämpfen von Chromylchlorid CrO_2Cl_2, welches in Alkalien mit gelber Farbe in Lösung geht.

Nr. 8. **Ammoniumferrosulfat.** $SO_4(NH_4)_2 \cdot SO_4Fe + 6$ aq. Eisenoxydulammonsulfat. Mohrsches Salz.

Das Ammoniumferrosulfat entsteht, wenn man die gemischten Lösungen von Ferrosulfat und Ammoniumsulfat kristallisieren läßt.

Man bereitet zunächst zwei getrennte Lösungen:

A. *25 g Eisen (Eisendraht),*
400 ccm verdünnte Schwefelsäure (10 %).

Man gibt 25 g etwas zerschnittenen Eisendraht mit 400 ccm verdünnter 10prozentiger Schwefelsäure in einen Literkolben und setzt denselben, um die Lösung des Eisens zu beschleunigen, auf ein Wasserbad. Die erhaltene Lösung, in der meist schwarze Flocken von Kohlenstoff schwimmen, wird filtriert und in einer Porzellanschale eingedampft.

B. *400 ccm verdünnte Schwefelsäure (10 %),*
Ammoniak.

In einer geräumigen Schale werden 400 ccm verdünnter 10prozentiger Schwefelsäure mit zirka 140 ccm Ammoniak (10 prozentig) neutralisiert und die erhaltene Lösung des Ammonsulfates eingedampft.

Die beiden konzentrierten Lösungen werden warm gemischt und der Kristallisation überlassen. Die erhaltenen Kristalle werden abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und nach gutem Abtropfen zwischen Filterpapier getrocknet. Die durch Eindampfen konzentrierte Mutterlauge liefert noch eine zweite Kristallisation.

Eigenschaften:

Das Ammoniumferrosulfat kristallisiert in wasserhellen, bläulichgrünen, monoklinen Kristallen, welche 6 Moleküle Kristallwasser enthalten. An der Luft ist das Salz beständig. Es enthält gerade den 7. Teil seines Gewichtes an metallischem Eisen. Wegen seiner Beständigkeit wird es zur Titerstellung der Kaliumpermanganatlösungen verwandt und ist dem Ferrosulfat vorzuziehen.

Nr. 9. **Ammoniumferrisulfat.** $(SO_4)_3Fe \cdot SO_4(NH_4)_2 + 24$ aq.
Eisenoxydammonsulfat. Eisenalaun.

Für die Darstellung dieses Salzes kann man zwei verschiedene Wege einschlagen. Entweder man stellt zuerst eine Lösung von Ferrosulfat her, welche mit Salpetersäure oxydiert

wird und fügt die berechnete Menge von Schwefelsäure und Ammonsulfat zu, oder man oxydiert Mohrsches Salz unter Zugabe von je einem Molekül Schwefelsäure und Ferrosulfat.

A. *25 g Eisen (Eisendraht),*
605 ccm verdünnte Schwefelsäure 10 %,
42 ccm Salpetersäure spez. Gew. 1,12,
200 ccm Schwefelsäure 10 %,
Ammoniak.

Man löst in einem Literkolben 25 g Eisendraht in 605 ccm Schwefelsäure und filtriert die Lösung in eine geräumige Porzellanschale. Zur etwas abgekühlten Lösung setzt man unter Umrühren 42 ccm Salpetersäure und erwärmt zum Sieden bis keine rotbraunen Dämpfe mehr entweichen. Man entnimmt einige Tropfen und prüft in einem Reagenzrohre, ob alles Ferrosulfat in Ferrisalz übergeführt ist. Eventuell setzt man noch einige Tropfen Salpetersäure zu. Nach völliger Oxydation wird stark eingedampft, bis alle etwa überschüssige Salpetersäure verjagt ist[1]); dann setzt man die vorher bereitete Ammonsulfatlösung zu und läßt kristallisieren.

Man hüte sich vor zu starkem Eindampfen, in welchem Falle sich ein gelbliches Salz ausscheidet, welches hernach nur sehr schwer wieder in Lösung zu bringen ist. Um die Kristallisation einzuleiten, gibt man einige Kristallstückchen in die Lösung. Man sammelt die ausgeschiedenen Kristalle auf einem Trichter, wäscht mit etwas kaltem Wasser, läßt gut abtropfen und trocknet zwischen Filterpapier. Die eingeengte Mutterlauge liefert noch eine ziemliche Menge Salz.

B. *100 g Ammoniumferrosulfat,*
71 g Ferrosulfat,
230 ccm Schwefelsäure (10 %),
48 ccm Salpetersäure spez. Gew. 1,12.

100 g Ammoniumferrosulfat und 71 g Ferrosulfat werden in einem Literkolben in 230 ccm 10prozentiger Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wird durch einen Faltenfilter gegeben

[1]) Ist Sirupkonsistenz erreicht, so überzieht sich die Lösung mit einer Haut, welche weiteres Verdampfen erschwert. Man verdünnt daher zweckmäßig mit Wasser und dampft wieder ein.

und direkt in einer geräumigen Porzellanschale aufgefangen, in welcher die Oxydation mit 48 ccm Salpetersäure sowie die weitere Behandlung, wie unter A angegeben, vorgenommen wird.

Eigenschaften:

Das Ammoniumferrisulfat kristallisiert in großen, hell amethystfarbenen, oktaedrischen Kristallen mit 24 Molekülen Kristallwasser, welche in Wasser eine hell grünlichbraune Lösung geben. Man prüfe die Lösung. Sie sei frei von Salpetersäure und Chlor. Den Eisengehalt bestimme man, indem man etwa 1 g Substanz im Porzellantiegel glüht, wobei Eisenoxyd hinterbleibt. Beim Erhitzen auf 150° verlieren die Kristalle 23 Moleküle Wasser, während bei 230° alles Kristallwasser entweicht.

Nr. 10. **Chromsäureanhydrid.** CrO_3. Chromtrioxyd.

Zur Darstellung des Chromsäureanhydrids geht man am zweckmäßigsten von dem Natriumbichromat oder dem Kaliumbichromat aus, welches nach folgender Gleichung mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzt wird.



$$Cr_2O_7Na_2 + 2 \cdot SO_4H_2 = 2 \cdot SO_4HNa + 2 \cdot CrO_3 + H_2O.$$

Das Natriumsalz ist in Wasser beträchtlich löslicher als das Kaliumsalz und ist deshalb vorzuziehen.

Darstellung:

100 g Natriumbichromat,
250 ccm Wasser,
400 ccm rohe konzentrierte Schwefelsäure.

In einer geräumigen Porzellanschale werden 100 g gröblich gepulvertes Natriumbichromat in 250 ccm Wasser gelöst. Sollte die Lösung nicht klar sein, so ist dieselbe zu filtrieren. Zu der klaren Lösung gibt man unter Umrühren 400 ccm rohe konzentrierte Schwefelsäure, welche man in dünnem Strahle einfließen läßt. Während des Eintragens der Schwefelsäure erhitzt sich die Mischung und zu Ende erscheinen kleine

karminrote Kristalle von Chromsäureanhydrid. Man läßt nun ruhig erkalten, wobei sich die Kristallmenge vermehrt.

Die erkaltete Masse wird durch einen gewöhnlichen Glastrichter, dessen Spitze mit etwas Glaswolle verstopft ist, filtriert. Zweckmäßig wendet man einen kleinen Platinkonus mit ganz feinen Löchern an und kann so die Glaswolle ganz entbehren.

Ist alles auf dem Filter gesammelt, zum Ausspülen der Schale verwende man etwas vom Filtrate, so wird an der Pumpe stark abgesaugt. Der Niederschlag wird auf dem Trichter mit einem Porzellanpistill fest zusammengedrückt. Um das Chromsäureanhydrid von der anhängenden Schwefelsäure zu befreien, wäscht man es mit konzentrierter reiner Salpetersäure. Man gelangt ziemlich leicht zum Ziel, wenn man nur eben die Oberfläche mit Salpetersäure bedeckt, und unter wiederholtem Zusammendrücken abwartet, bis alle Säure hindurchgegangen ist. Bei 4- bis 5maligem Waschen in angegebener Art ist meist alle Schwefelsäure entfernt.

Man fange etwas der durchgegangenen Flüssigkeit in einem Reagenzrohre auf und prüfe mit Chlorbaryum.

Nach dem letzten guten Absaugen bringt man die Kristalle auf einen porösen Tonteller, welcher rasch die Salpetersäure aufsaugt, wenn man die Masse darauf mit einem Porzellanspatel gut durchknetet. Um schließlich vollständig zu trocknen, gibt man die Kristalle in eine Porzellanschale und erwärmt auf dem Wasserbade unter häufigem Umrühren, bis man keine Säure mehr durch den Geruch wahrnehmen kann. Die vollständig trockene Masse füllt man noch warm in ein vorher tariertes und gut ausgetrocknetes Pulverglas mit Glasstopfen. Das Abfiltrieren, Waschen und Trocknen hat möglichst rasch zu geschehen, da das Chromsäureanhydrid hygroskopisch ist. Ausbeute: 58—60 %.

Eigenschaften:

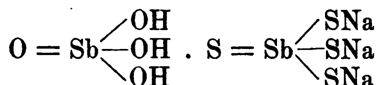
Das Chromsäureanhydrid bildet rhombische karminrote Kristalle, welche rasch Wasser anziehen und an der Luft zu einer braunroten Flüssigkeit zerfließen. Bei 192 ° schmilzt

das Anhydrid zu einer rotbraunen Masse, welche beim Erkalten rote Kristallkrusten gibt. Bei einer Temperatur oberhalb 250° tritt Zersetzung unter Abspaltung von Sauerstoff ein.

Auf Reinheit prüfe man, indem man ein wenig Substanz in Wasser gelöst mit Alkohol und Salzsäure reduziert und Chlorbaryumlösung zusetzt. Es soll kein irgendwie erheblicher Niederschlag entstehen.

Nr. 11. **Natriumsulfantimoniat.** $SbS_4Na_3 + 9\,aq.$
Schlippesches Salz.

Wird Schwefelantimon mit Schwefelalkalien behandelt, so geht es darin in Lösung. Beim Verdunsten scheiden sich schön ausgebildete Kristalle ab, welche obiger Formel entsprechen und nach ihrem Entdecker auch den Namen Schlippesches Salz führen. Die Formel und Konstitution des Salzes entspricht der dreibasischen normalen Antimonsäure, in welcher jedoch sämtliche Sauerstoffatome durch Schwefelatome ersetzt sind.



Darstellung:

27 g Natriumkarbonat (kristallisiert),
135 ccm Wasser,
9 g Aetzkalk,
27 ccm Wasser,
18 g Schwefelantimon,
3 g Schwefelblumen.

Man löst in einer größeren Porzellanschale 27 g kristallisiertes Natriumkarbonat (oder die entsprechende Menge des entwässerten Salzes) in 135 ccm Wasser; ferner löscht man 9 g Aetzkalk mit 27 ccm Wasser zu einem Brei ab, welchen man ersterer Lösung zufügt[1]). Nun trägt man 18 g fein gepulvertes Schwefelantimon und 3 g gepulverte Schwefelblumen

---

[1]) Anstatt das Natriumkarbonat mit Aetzkalk in Natronhydrat umzusetzen, kann man natürlich auch direkt die entsprechende Menge Aetznatron anwenden.

(oder Stangenschwefel) ein und erhitzt unter beständigem Rühren zum Sieden. Das verdampfende Wasser wird während des fortgesetzten Kochens von Zeit zu Zeit erneuert. Man erhält die Mischung im Sieden, bis die anfangs graue Färbung verschwunden ist, und in eine gelbliche übergegangen ist. Man dekantiert sodann die Lösung durch ein Filter und zieht den in der Schale belassenen Rückstand nochmals mit zirka 50 ccm Wasser unter Aufkochen aus. Nach dem Filtrieren werden die Laugen vereinigt und auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Wird dabei die Flüssigkeit braun und trübt sich, so setzt man ein wenig Natronlauge hinzu.

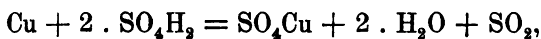
Die erhaltenen Kristalle werden auf einem Trichter gesammelt und aus der eingeengten Mutterlauge noch eine zweite Kristallisation gewonnen.

Eigenschaften:

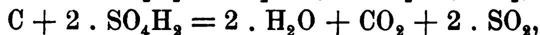
Das Natriumsulfantimoniat kristallisiert in fast farblosen oder meist hellgelblichen großen Tetraedern, welche sich an der Luft durch oberflächliche Verwitterung mit einer braunen Kruste überziehen. Man bewahrt sie daher zweckmäßig in einem weithalsigen Pulverglase auf, indem man sie mit einer alkoholischen Aetznatronlösung oder mit der Mutterlauge, welcher man noch etwas Natronlauge zugesetzt hat, bedeckt.

Nr. 12. **Schwefligsäure-Anhydrid.** SO_2. Schwefeldioxyd.

Zur Darstellung des Schwefeldioxyds verbrennt man in der Technik freien Schwefel oder schwefelhaltige Mineralien in besonders konstruierten Oefen. Im Laboratorium zersetzt man konzentrierte Schwefelsäure mit reduzierenden Substanzen, oder man zerlegt die im Handel befindliche Bisulfitlauge mit einer Säure. Als Reduktionsmittel verwendet man Kupfer oder auch Holzkohle, letztere liefert jedoch ein mit Kohlensäure gemischtes Schwefeldioxyd.



$$Cu + 2 \,.\, SO_4H_2 = SO_4Cu + 2 \,.\, H_2O + SO_2,$$



$$C + 2 \,.\, SO_4H_2 = 2 \,.\, H_2O + CO_2 + 2 \,.\, SO_2,$$



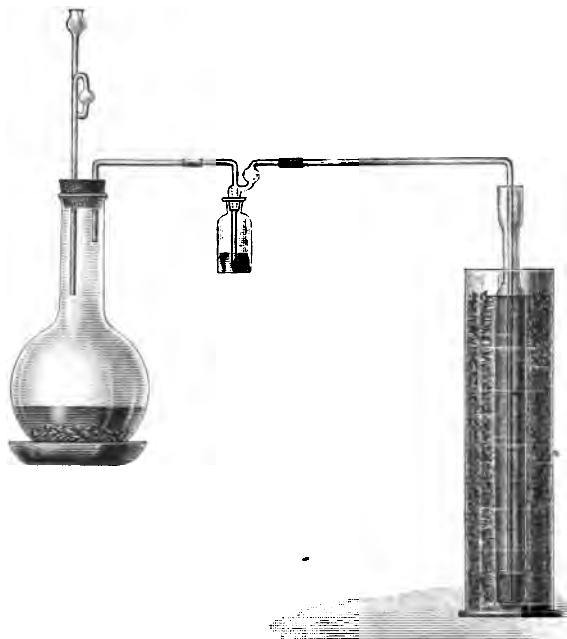
$$2 \,.\, SO_3HNa + SO_4H_2 = SO_4Na_2 + 2 \,.\, H_2O + 2 \,.\, SO_2.$$

Darstellung:

100 g Kupfer (als Drehspäne oder Blechschnitzel),
180 ccm rohe konzentrierte Schwefelsäure 95 %.

In einen Ballon von einem halben Liter werden 100 g Kupferspäne und 100 ccm rohe konzentrierte Schwefelsäure gegeben. Man verschließt den Ballon mit einem doppelt durchbohrten Korken, durch welchen ein Sicherheitsrohr mit

Fig. 3.



Darstellung von flüssigem Schwefeldioxyd.

Trichter und ein rechtwinklig gebogenes Gasableitungsrohr gehen. Letzteres ist mit einer mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Waschflasche verbunden. Von hier wird das getrocknete Gas durch ein etwa 5 mm weites Glasrohr bis auf den Grund einer dickwandigen, unten zugeschmolzenen, tarierten Röhre von 50—60 cm Länge und 15—20 mm Weite geführt. Dieses als Rezipient dienende Rohr ist an seinem oberen Teile, etwa 5 cm vom Ende, so weit eingezogen, daß

das Gaszuführungsrohr eben hindurchgeht. (Die Einschnürung dient dazu, um ein späteres Zuschmelzen zu erleichtern.)

Um das Schwefeldioxyd in dem Rezipienten zu verflüssigen, wird letzterer in einem hohen, etwa 10 cm weiten Zylinder mit einer Kältemischung[1]) umgeben.

Um die Reaktion einzuleiten, wird der auf einem Drahtnetz oder Sandbad stehende Kolben erwärmt. Ist die Reaktion im Gange, so wird so viel Wärme frei, daß sich der Kolben von selbst warm erhält. Man nehme daher die Flamme weg oder stelle sie ganz klein ein. Sollte die Reaktion dennoch zu heftig werden, so gibt man durch das Sicherheitsrohr noch die restierenden 80 ccm kalte konzentrierte Schwefelsäure zu. Sonst fügt man diese Portion erst zu, wenn der Gasstrom nachläßt. Zum Schlusse ist Erwärmen notwendig.

Eine gute Kondensierung des Gases wird durch reichliche Kühlung erreicht. Ist einmal etwas flüssiges Schwefeldioxyd vorhanden, so kann bei ergiebiger Kühlung der Gasstrom in ziemlich raschem Tempo eingeleitet werden. Man kontrolliere die Kältemischung daher mit dem Thermometer und gegebenenfalls erneuert man sie teilweise, um die Kühlung nicht zu unterbrechen.

Ist alles Kupfer gelöst und läßt der Gasstrom nach, so zieht man das Einleitungsrohr heraus, beläßt den Rezipienten jedoch in der Kältemischung und schmilzt ihn vor dem Gebläse an der vorher eingezogenen Stelle zu. Das abgeschmolzene Ende ist aufzubewahren, um aus dem Gewicht des tarierten Rohres und dem Gewicht desselben mit Schwefeldioxyd die Ausbeute zu bestimmen.

Man belasse das Rohr nach dem Zuschmelzen ruhig in dem Zylinder bis zum anderen Tag.

Eigenschaften:

Das farblose, stechend riechende, zum Husten reizende

[1]) Ein Gemisch von 3 Teilen Schnee und 1 Teil Kochsalz wird gut durcheinander gerührt. Erreichbare Minimaltemperatur ist -21^{0}. Wird Eis anstatt Schnee verwandt, so ist dasselbe möglichst zu zerkleinern. Je kleiner die Stücke, umso größer ist die Kältewirkung.

Schwefeldioxyd ist gasförmig. Es verdichtet sich bei gewöhnlichem Atmosphärendruck bei — 15° zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit, deren Dichte bei — 20° = 1,49 ist. Bei einer Temperatur von zirka 15° steht es unter einem Druck von 6 Atmosphären. Der Siedepunkt liegt bei Atmosphärendruck bei — 10°.

Nr. 13. **Kupfersulfat.** $SO_4Cu + 5$ aq.

Bei der Darstellung des Schwefligsäure-Anhydrids (S. 21) erhält man eine stark saure Lösung von unreinem Kupfersulfat, welches durch Kristallisation zu reinigen ist.

Die kalte, meist breiige Masse, in der häufig noch ungelöstes Kupfer vorhanden ist, wird mit Wasser behandelt und langsam unter öfterem Umschwenken zum Sieden erhitzt. Scheint alles in Lösung gegangen zu sein, so filtriert man durch ein Faltenfilter auf dem Heißwassertrichter und fängt die klare Lösung in einem Kolben auf. Durch rasches Abkühlen desselben unter einem Wasserstrahl erhält man, falls nicht zu viel Wasser zugesetzt wurde, eine erste Kristallisation in ganz kleinen Kristallen. Man nennt dies eine gestörte Kristallisation, die hervorzurufen in vielen Fällen sehr zu empfehlen ist, da die kleinen Kristalle weniger Mutterlauge einschließen und demgemäß reiner ausfallen. Man saugt die Kristalle an der Wasserstrahlpumpe ab und wäscht sie mit wenig kaltem Wasser. Die Mutterlauge wird durch Eindampfen konzentriert und mit ihr derselbe Vorgang wiederholt.

Die vereinigten Salzmengen werden schließlich nochmals aus Wasser umkristallisiert.

Eigenschaften:

Das Kupfersulfat kristallisiert in triklinen, azurblauen Kristallen, welche fünf Moleküle Kristallwasser enthalten. An ganz trockener Luft verwittern sie oberflächlich. Bei 200° verlieren sie alles Kristallwasser und geben ein weißes Pulver, welches lebhaft Wasser anzieht und gut zum Entwässern von hochprozentigem Alkohol etc. benutzt werden kann.

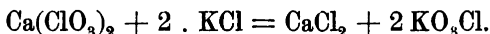
Die wäßrige Lösung des Salzes reagiert schwach sauer, und besitzt einen herben, widrigen, metallischen Geschmack.

Nr. 14. **Chlorsaures Kalium.** KO_3Cl. Kaliumchlorat.

Die Reaktion des Chlors auf Alkalihydrate führt je nach der Temperatur, bei welcher das Chlor einwirkt, zu zwei verschiedenen Salzen. Bei niederer Temperatur entsteht das Hypochlorid neben dem Chlorid. Ersteres setzt sich beim Erwärmen in Chlorat um. Leitet man das Chlor dagegen in eine warme Alkalihydratlösung, so entsteht direkt das Chlorat neben Chlorid.

1. $2 \,.\, KOH + Cl_2 = KOCl + KCl + H_2O$ (in der Kälte),
2. $3 \,.\, KOCl = KO_3Cl + 2 \,.\, KCl$ (beim Erwärmen von 1),
3. $6 \,.\, KOH + 3 \,.\, Cl_2 = KO_3Cl + 5 KCl + 3 \,.\, H_2O$ (in der Hitze).

Da das Kaliumhydrat wegen seines hohen Preises als Ausgangsmaterial zu teuer ist, so stellt man wie in der Technik zunächst das Calciumchlorat dar, und setzt dieses mit dem viel billigeren Chlorkalium um.



$$Ca(ClO_3)_2 + 2 \,.\, KCl = CaCl_2 + 2 KO_3Cl.$$

Das schwer lösliche Kaliumchlorat läßt sich leicht durch Kristallisation vom Chlorcalcium trennen und rein erhalten.

Bei Versuchen in kleinem Maßstabe kann man beide Reaktionen in einer einzigen Operation ausführen.

Darstellung:

60 g Aetzkalk,	*100 g Mangansuperoxyd (Braunstein, in erbsengrossen Stücken),*
300 ccm Wasser,	
20 g Chlorkalium,	*600 ccm konz. rohe Salzsäure von 1,16—1,17 spez. Gew.*

In einem 500 ccm fassenden Kolben werden 60 g Aetzkalk mit 300 ccm Wasser gelöscht und in der erhaltenen Kalkmilch 20 g Chlorkalium gelöst.

Das Chlor wird aus Braunstein und Salzsäure entwickelt und der Apparat folgendermaßen zusammengestellt. Ein Kolben[1]) von 500 ccm wird mit 100 g Braunstein (in etwa erbsengroßen Stücken) beschickt und durch einen doppelt durchbohrten Korken verschlossen. Durch die eine Bohrung

[1]) Sehr zweckmäßig sind auch tubulierte Steingutkolben zu verwenden, welche man in siedendes Wasser oder eine siedende Salzlösung setzt.

führt ein Sicherheitsrohr bis fast auf den Boden, durch die andere geht ein rechtwinklig gebogenes Gasableitungsrohr. Der Chlorkolben steht auf einem Drahtnetz oder einem Sandbade.

Fig. 4.



Apparat und Darstellung von Kaliumchlorat.

Das entwickelte Chlorgas wird zunächst durch eine Waschflasche mit Wasser, und dann durch ein mindestens 10 mm weites Glasrohr bis auf den Boden des die Kalkmilch enthaltenden Kolbens geleitet.

Beim Einfüllen der Salzsäure durch das Sicherheitsrohr entwickelt sich meist schon in der Kälte Chlor. Man gebe die Salzsäure (besonders bei Verwendung von feinkörnigem Braunstein) erst nach und nach in den Kolben, um eine zu heftige Reaktion zu vermeiden. Läßt die Gasentwicklung nach, so erwärmt man gelinde.

Die bei dieser Chlorentwicklung erhaltene Manganchlorürlösung kann später nach S. 56 weiter verarbeitet werden.

Man beginnt das Einleiten des Chlors in die Kalkmilch erst, nachdem man dieselbe auf einem Wasserbade auf 50° bis 60° erwärmt hat. Diese Temperatur wird während des ganzen Einleitens festgehalten.

Nach beendigter Chlorentwicklung erhitzt man den Chloratkolben noch einige Zeit auf dem Wasserbade, um überschüssiges Chlor zu verjagen.

Die Lösung des Chlorats zeigt häufig eine rosarote Färbung, welche von geringen Mengen eines Permanganates herrührt. Es ist dieses durch Oxydation von Mangan durch Chlor zu Uebermangansäure entstanden. Das Mangan ist spurenweise in den meisten Kalksteinen vorhanden, und rührt nicht etwa aus dem zur Chlorentwicklung verwandten Braunstein her.

Wenn nach einiger Zeit des Erhitzens die Lösung nicht mehr nach Chlor riecht, wird sie filtriert und dann in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Kristallhaut eingedampft. Nach dem Erkalten sammelt man die Kristalle auf einem Trichter und wäscht sie mit wenig kaltem Wasser. Durch nochmaliges Eindampfen der Mutterlauge kann noch etwas Chlorat gewonnen werden. Zur Reinigung werden die vereinigten Kristallmengen aus heißem Wasser umkristallisiert.

Eigenschaften:

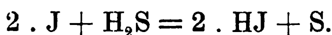
Kaliumchlorat kristallisiert in glänzenden Tafeln des monoklinen Systems. Die Löslichkeit des Salzes in kaltem Wasser ist gering; 100 ccm eiskalten Wassers lösen nur 3,3 g, während bei 100° 50 g löslich sind. Eine heiß gesättigte Lösung siedet bei 104,8° und enthält 60 g auf 100 ccm. Der Geschmack ist kühlend und herb. Es schmilzt bei 360°, bei etwas höherer Temperatur entwickelt es Sauerstoff und geht in Kaliumperchlorat über ClO_4K, welches beim weiteren Erhitzen allen Sauerstoff abgibt.

Technisch werden in neuerer Zeit die Chlorate direkt durch Elektrolyse der heißen alkalischen Lösungen der Chloride erhalten.

Nr. 15. **Jodwasserstoffsäure.** HJ.

Für die Bildung dieser Säure gilt das S. 32 für die Bromwasserstoffsäure Gesagte. Man kann die Säure jedoch auch leicht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf gelöstes Jod gewinnen.

Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Jod, in Wasser oder Säure gelöst, lassen sich zwei thermochemisch verschiedene Reaktionen unterscheiden. Die Bildung der Jodwasserstoffsäure aus Jod und Schwefelwasserstoff erfordert eine Wärmezufuhr von außen. Dieser Prozeß (endothermischer) wird durch anfängliches Erwärmen eingeleitet. Durch die Auflösung der gebildeten Jodwasserstoffsäure im Wasser dagegen wird Wärme frei (exothermischer Prozeß), welche genügt, die einmal eingeleitete Reaktion weiter im Gange zu unterhalten.



$$2 . J + H_2S = 2 . HJ + S.$$

Darstellung:

50 g Jod,
100 ccm Wasser.

In einen dickwandigen Erlenmeyerkolben gibt man 100 ccm Wasser, oder noch besser ganz verdünnte Jodwasserstoffsäure, wie sie bei der Destillation einer früheren Darstellung als Nebenprodukt erhalten wurde. Die verdünnte Säure hat den Vorteil, das Jod besser zu lösen, auch ist es zweckmäßig, dieselbe etwas zu erwärmen, um die Lösung zu beschleunigen.

50 g Jod werden in einer Reibschale fein gepulvert und dann eine kleine Menge in den Kolben gegeben, der dann durch einen durchbohrten Kautschukstopfen, durch den ein Glasrohr bis in die Flüssigkeit geht, verschlossen wird. Durch das Rohr wird nun Schwefelwasserstoff, den man zuvor mit Wasser gewaschen hat, eingeleitet. Anfangs lüftet man den Stopfen, um die im Kolben enthaltene Luft durch das Gas zu verdrängen, dann schließt man ihn hermetisch und schüttelt kräftig, wodurch der Schwefelwasserstoff lebhaft unter Entfärbung der braunen Lösung und Abscheidung von Schwefel absorbiert wird. Nach völliger Entfärbung trägt man eine

neue Portion Jod ein, welche sich schon sehr viel leichter löst, und leitet wieder Schwefelwasserstoff ein. So fährt man fort, bis alles Jod eingetragen ist. Das im Mörser hängen gebliebene kann man mit etwas der gebildeten Säure herauslösen.

Der bei der Reaktion ausgeschiedene Schwefel ballt sich gegen Ende der Reaktion meist zu einem Klumpen zusammen. Um das durch ihn eingeschlossene Jod nicht der Reaktion zu entziehen, muß man ihn von Zeit zu Zeit herausnehmen und im Mörser möglichst zerkleinern.

Ist schließlich alles Jod in Jodwasserstoffsäure übergeführt, was man an der vollständigen Entfärbung der Flüssigkeit erkennt, so gießt man die Lösung in eine Porzellanschale und erhitzt zum Sieden, um den Ueberschuß an Schwefelwasserstoff auszutreiben. Dann wird der Schwefel abfiltriert und mit wenig warmem Wasser gewaschen.

Um die so erhaltene verdünnte Säure zu konzentrieren, unterwirft man sie in einem Fraktionierkolben der Destillation. Durch den Kork, welcher den Hals des Kolbens verschließt, wird ein Thermometer eingeführt, welches mit seiner Kugel in die Flüssigkeit taucht. Anfangs geht bei der Destillation Wasser oder eine sehr verdünnte Säure[1]) über. Zeigt das Thermometer eine Temperatur von 125—126°, so unterbricht man die Destillation, da dann eine Säure von zirka 55 Prozent übergeht.

Die im Kolben verbleibende Säure kann etwas Schwefelsäure enthalten, was jedoch in den meisten Fällen nichts schadet. Wünscht man sie ganz rein zu erhalten, so wird die Vorlage gewechselt und alles überdestilliert.

Eigenschaften:

Reine frisch bereitete Jodwasserstoffsäure ist farblos. Beim längeren Aufbewahren, oder schneller durch Einwirkung des Lichtes, zersetzt sie sich und das ausgeschiedene Jod löst sich in ihr mit brauner Farbe. Man bestimme das spezifische Gewicht der Säure, entweder mit einem Aräometer, oder wenn

[1]) Dieselbe ist aufzubewahren und bei späteren Darstellungen zum Lösen des Jods zu verwenden.

die Quantität derselben eine geringe ist, mit der Westphalschen Wage (Mohrsche Wage) oder einem Pyknometer. Außerdem prüfe man mit Chlorbaryum auf Abwesenheit von Schwefelsäure.

Nach der beschriebenen Methode gelangt man zu einer Säure, welche im Maximum 57 Prozent enthält. Um Säuren von höherer Konzentration zu erhalten, muß man eine andere Reaktion anwenden, nämlich die Zersetzung des Phosphorjodids durch Wasser, analog wie es für die Bereitung der Bromwasserstoffsäure angegeben ist. Man leitet dann die

Fig. 5.



Apparat zur Darstellung hochprozentiger Jodwasserstoffsäure.

gasförmige Säure in die vorher erhaltene 57prozentige Lösung, welche durch Eis von außen stark gekühlt wird, bis zur Sättigung ein.

Darstellung:

5 g roter Phosphor,	*75 g Jod,*
15 ccm destilliertes Wasser,	*35 g Jodkalium,*
	15 ccm Wasser.

In eine tubulierte Retorte gibt man 5 g roten Phosphor und 15 ccm Wasser. Der Tubus wird mit einem doppelt durchbohrten Korken verschlossen, durch welchen ein Sicherheitsrohr und ein Bulkscher Trichter gehen. Letzterer nimmt eine Lösung von 75 g Jod in 35 g Jodkalium und 15 ccm Wasser auf. Man läßt die Jodlösung langsam zutropfen, wobei sich die Retorte erwärmt und ein gleichmäßiger Gasstrom

entsteht. Das Gas wird durch ein gebogenes Rohr in die 55—57prozentige Säure eingeleitet, welche sich in einem Erlenmayerkolben befindet. Gegen Ende, wenn alles eingetragen ist, wird die Retorte mäßig mit einem Bunsenbrenner erwärmt. Man leitet ein, bis das spezifische Gewicht der Säure auf 1,99 gestiegen ist.

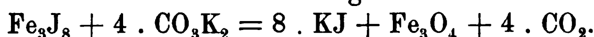
Eigenschaften:

Eine bei 0° gesättigte Jodwasserstoffsäure raucht stark an der Luft und ist doppelt so schwer als Wasser. Ihre Beständigkeit ist noch geringer als die der 57prozentigen Säure. Sie färbt sich sehr bald braun, indem ihr Wasserstoff durch den Sauerstoff der Luft zu Wasser oxydiert wird.

Die leichte Oxydation der Jodwasserstoffsäure macht sie zu energischen Reduktionen, zumal in der organischen Chemie, verwendbar.

Nr. 16. **Jodkalium.** KJ.

Für die Darstellung des reinen Jodkaliums geht man zweckmäßig von einem Metalljodid aus, welches man mit Kaliumkarbonat zersetzt. Als Metalljodid verwendet man hier Eisenjodür, das sich leicht herstellen läßt. Man wählt die Jodmenge im Verhältnis zum Eisen so, daß bei der Zersetzung des Eisenjodids das Eisen als Eisenoxyduloxyd Fe_3O_4 abgeschieden wird. Dies hat den Vorteil, daß man das Metall in einer leicht filtrierbaren Verbindung erhält.



$$Fe_3J_8 + 4 . CO_3K_2 = 8 . KJ + Fe_3O_4 + 4 . CO_2.$$

Darstellung:

30 g Jod,
6 g Eisen (reine Eisenfeilspäne),
50 ccm Wasser.

16,5 g Kaliumkarbonat,
50 ccm Wasser,

In einen Ballon von 100 ccm Inhalt gibt man 6 g Eisen und 50 ccm destilliertes Wasser und fügt zunächst 25 g Jod portionenweise zu, indem man jedesmal so lange wartet, bis unter Umschütteln das Jod gelöst ist. Während der Reaktion erwärmt sich die Lösung. Man kühle daher von Zeit zu Zeit unter einem Wasserstrahl ab. Sind die 25 g Jod eingetragen, so soll eine hellgrüne Lösung von FeJ_2 entstanden sein,

welche die Eigenschaft zeigt, Jod zu lösen. Zeigt sich noch eine intensive Braunfärbung, so gibt man noch etwas Eisen nach, bis zur Entfärbung. Dann wird filtriert, das Filter mit wenig Wasser nachgewaschen und in der klaren Lösung die übrigen 5 g Jod gelöst. Die so erhaltene Lösung entspricht einer nicht isolierbaren Verbindung Fe_3J_8, die bei der Zersetzung mit Kaliumkarbonat Fe_3O_4 ergibt.

Nun löst man in einer nicht zu kleinen Porzellanschale 16,5 g reines Kaliumkarbonat in 50 ccm destilliertem Wasser und erhitzt die Lösung zum Sieden. Unter Umrühren mit einem Glasstab trägt man in die im Sieden zu erhaltende Flüssigkeit die Lösung des Eisenjodids ein. Es bildet sich sofort ein schwarzer Niederschlag von Eisenoxydoxydul, während Kohlensäure entweicht. Nachdem alles eingetragen ist (man spült das Gefäß, in welchem sich das Eisenjodid befand, mit etwas Wasser nach), läßt man absitzen und filtriert. Der Niederschlag wird mit etwas warmem Wasser ausgewaschen und das Filtrat zur Kristallisation eingedampft.

Eigenschaften:

Das Jodkalium kristallisiert in farblosen Würfeln. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und besitzt einen salzigen Geschmack. Es soll weder Kaliumkarbonat noch Chlorkalium enthalten. Um es von diesen Verunreinigungen zu befreien, kristallisiert man nochmals aus heißem Wasser.

Nr. 17. **Bromwasserstoffsäure.** HBr.

Die Bromwasserstoffsäure läßt sich aus ihren Salzen nicht ohne teilweise Zersetzung direkt durch Schwefelsäure freimachen wie die Chlorwasserstoffsäure. Man wählt daher zu ihrer Bereitung einen Umweg, indem man Phosphortribromid durch Wasser zersetzt.



$$PBr_3 + 3\,H_2O = PO_3H_3 + 3\,.\,HBr.$$

Darstellung:

5 g roter Phosphor,
10 ccm destilliertes Wasser,
50 g Brom.

In einen Fraktionierkolben von 100 ccm bringt man 5 g roten Phosphor und 10 ccm Wasser. Durch den den Hals verschließenden Stopfen geht ein Bulkscher Kugeltrichter, der unten zu einer feinen Spitze ausgezogen, fast auf den Boden des Kolbens reicht; er wird mit 50 g Brom beschickt. Das seitliche Ansatzrohr ist mit einem Korken in der Tubulatur einer Retorte befestigt, welche mit ihrem Hals in einen 50 ccm destilliertes Wasser enthaltenden Erlenmayerkolben ragt. Die zwischengeschaltete tubulierte Retorte hat den Zweck, das Zurücksteigen der wäßrigen Bromwasserstoffsäure zu verhindern, was bei der lebhaften Absorption sonst leicht eintreten kann (Sicherheitsvorlage).

Fig. 6.



Apparat zur Darstellung der Bromwasserstoffsäure.

Der als Vorlage dienende Erlenmayerkolben wird zur Kühlung in ein Gefäß mit kaltem Wasser gestellt.

Man läßt das Brom langsam tropfenweise einfließen. Jeder Tropfen bringt eine lebhafte Reaktion hervor, wobei sich der Kolbeninhalt stark erwärmt. Um zu starke Erwärmung zu verhüten, kann von Zeit zu Zeit etwas mit Wasser gekühlt werden. Ist alles Brom eingetragen, so erwärmt man zum Schluß, um die letzten Mengen von Bromwasserstoff überzutreiben, noch kurze Zeit.

Eigenschaften:

Die Bromwasserstoffsäure ist ein farbloses Gas von stechendem Geruch, welches in Wasser sehr leicht löslich ist. Eine bei 0° gesättigte Lösung nimmt bis 82 Prozent HBr auf und raucht an der Luft. Sie hat ein spezifisches Gewicht von 1,78. Beim Destillieren entweicht zunächst HBr, dann geht bei 125° bis 126° eine Säure von 46,83 Prozent konstant über. Spezifisches Gewicht = 1,48. Schwächere Lösungen der Destillation unterworfen, verlieren zunächst Wasser, um dann bei 125°—126° ebenfalls die Säure von konstantem Gehalt zu geben.

Nr. 18. **Natriumnitroprussiat.** $FeCN_5(NO)Na_2 + 2$ aq.

Darstellung:

40 g Ferrocyankalium,
60 ccm Wasser,
75 g Salpetersäure spez. Gew. 1,24 = 61 ccm.

40 g Ferrocyankalium werden fein gepulvert und in einem zirka 500 ccm fassenden Becherglase in 60 ccm destilliertem Wasser unter Erwärmen gelöst. Zu der Lösung fügt man unter Umrühren 64 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,24 und digeriert bei mäßiger Temperatur auf dem Wasserbade, bis die Reaktion beendet ist. Den Endpunkt der Reaktion erkennt man, indem man einige Tropfen der bräunlichen Lösung in einem Reagenzrohre mit einer Eisenoxydulsalzlösung versetzt. Es soll kein blauer Niederschlag (Berlinerblau) mehr entstehen, sondern ein solcher von dunkelgrüner Farbe mit einem Stich ins Bläuliche.

Durch die Einwirkung der Salpetersäure wird das Ferrocyankalium zunächst in Ferrisalz übergeführt. Es entweicht während der Reaktion Cyan, Blausäure, Kohlensäure und Stickstoff. Ist die Reaktion vollendet, so läßt man das Gemisch einen bis zwei Tage stehen. Nach Verlauf dieser Zeit neutralisiert man mit Natriumkarbonat, indem man von Zeit zu Zeit die Reaktion mit einem Streifen Lackmuspapier prüft. Ein Ueberschuß von Alkali ist sorgfältig zu vermeiden, da er

einen Teil des gebildeten Nitroprussidnatriums wieder zerstören würde. Die neutralisierte Lösung wird zum Sieden erhitzt und filtriert. Die klare Lösung wird rasch über freier Flamme eingedampft. Man läßt erkalten und versetzt mit etwa dem gleichen Volum Alkohol, wodurch die größte Menge des bei der Reaktion entstandenen Kalisalpeters abgeschieden wird. Man trennt durch Filtration und dampft wiederum rasch ein, um den Alkohol möglichst schnell zu verjagen. (Durch Einwirkung des Lichtes wird das Nitroprussidnatrium in Gegenwart von Alkohol ziemlich schnell zersetzt, so daß es zweckmäßig ist, es nur möglichst kurze Zeit mit dem Alkohol in Berührung zu lassen.) Aus der eingeengten dunkelroten Lösung scheiden sich beim Erkalten schöne Kristalle ab, welche abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen werden. Man trocknet sie zwischen Fließpapier. Durch nochmaliges Eindampfen lassen sich aus der Mutterlauge noch weitere Kristalle erhalten.

Eigenschaften:

Das Nitroprussidnatrium kristallisiert in rubinroten rhombischen Kristallen, welche zwei Moleküle Kristallwasser enthalten. Ein Körnchen der Substanz in Wasser gelöst gibt mit löslichen Sulfiden eine intensive rotviolette Färbung.

Nr. 19. **Kaliumeisencyanid.** $Fe_2Cy_{12}K_6$. Ferricyankalium.

Durch Oxydation läßt sich das Ferrocyankalium, das gelbe Blutlaugensalz, leicht in die Ferriverbindung überführen. Als Oxydationsmittel verwendet man zweckmäßig Brom oder Chlor. Ersteres hatte bisher den Vorteil, sich leichter abwägen zu lassen, doch durch die von Graebe[1]) ausgearbeitete Methode der Chlordarstellung mittelst Salzen der Uebermangansäure kann man jetzt auch leicht eine genau bestimmte Menge Chlor entwickeln, so daß die Verwendung von Chlor vielleicht noch vorzuziehen ist.

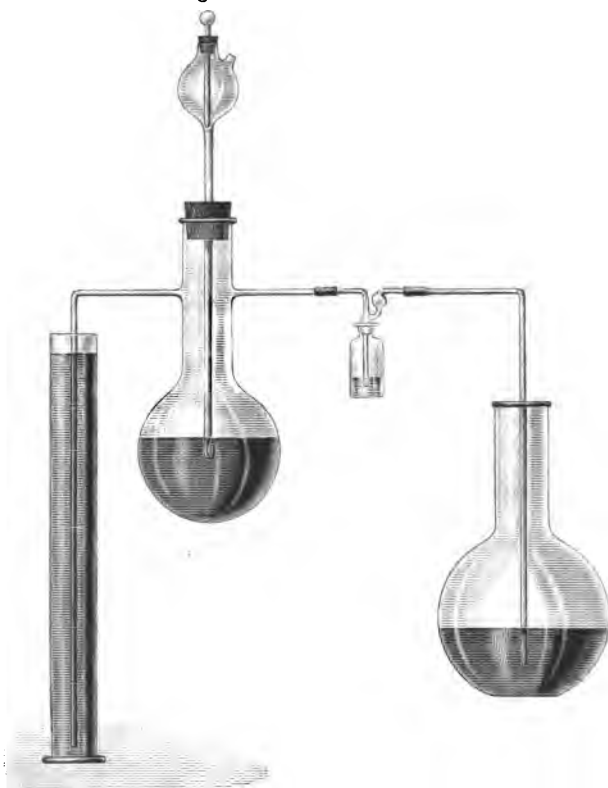
[1]) Berichte 35. 43.

Darstellung:

50 g Ferrocyankalium,
200 ccm Wasser,
9,5 g Brom (oder 4,206 g Chlor),
oder
50 g Ferrocyankalium,
200 ccm Wasser,
3,80 g Kaliumpermanganat, 25 ccm Salzsäure spez. Gew. 1,17.

In einem Kolben von zirka 400 ccm löst man 50 g gröb-

Fig. 7.



Kleiner Apparat zur Chlorentwicklung.

lich gepulvertes Ferrocyankalium in 200 ccm Wasser auf. Nun gibt man unter häufigem Umschwenken 9,5 g Brom

portionsweise zu, jedesmal wartend, bis die eingetragene Menge vollständig gelöst ist. Die Lösung nimmt schließlich eine dunkle grünlichgelbe Färbung an. Um zu erkennen, ob alles Ferrosalz oxydiert ist, entnimmt man einige Tropfen und prüft im Reagenzrohr mit Eisenchloridlösung, welche eine braune Färbung, aber nicht eine Fällung von Berlinerblau geben soll. Ist letzteres noch der Fall, so fügt man noch nach und nach etwas Bromwasser hinzu, bis die Oxydation eine vollständige ist. Ein Ueberschuß an Brom, wodurch eine grüne Fällung hervorgerufen wird, ist zu vermeiden. Man kann diesem Uebelstande durch Zusatz einiger Tropfen verdünnter Kalilauge abhelfen.

Nach vollendeter Oxydation erhitzt man schnell in einer Porzellanschale zum Sieden und dampft zur Kristallisation ein. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und zwischen Filterpapier gut abgepreßt und getrocknet. Die nochmals konzentrierte Mutterlauge würde ein schwer zu trennendes Kristallgemisch von Ferricyankalium und Bromkalium ergeben. Man kommt schneller zum Ziel, wenn man der eben erhaltenen kalten Mutterlauge ein Drittel des Volumens an 95 Prozent Alkohol zusetzt, welcher das Ferrisalz ausfällt, während das Bromkalium noch in Lösung verbleibt. Nach dem Filtrieren des Niederschlages kristallisiere man nochmals aus heißem Wasser um.

Von 50 g Ferrocyankalium ausgehend gewinnt man zirka 30 g Ferrisalz.

Eigenschaften:

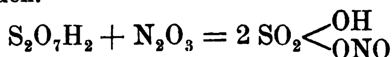
Das Ferricyankalium kristallisiert in rhombischen Prismen von dunkelroter Farbe. Eine verdünnte wäßrige Lösung hat eine hell gelblichgrüne Farbe.

Die Löslichkeit des Salzes im Wasser ist

bei 15°	40,8	Teile	Salz	in	100	Teilen Wasser,
bei 100°	77,5	„	„	„	100	„ „

Nr. 20. **Nitrosylschwefelsäure.** $SO_2<^{OH}_{ONO}$. Bleikammerkristalle.

Diese bei der Schwefelsäurefabrikation als Zwischenprodukt auftretende interessante Substanz kann leicht durch Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid auf Pyroschwefelsäure gewonnen werden.



$$S_2O_7H_2 + N_2O_3 = 2\ SO_2<^{OH}_{ONO}$$

Darstellung:

50 g Pyroschwefelsäure, oder
rauchende Schwefelsäure von 45%,
20,32 g Salpetrigsäureanhydrid,
66 g arsenige Säure,
Salpetersäure spez. Gew. 1,30—1,35.

Das Salpetrigsäureanhydrid wird durch Einwirkung von Salpetersäure auf arsenige Säure hergestellt.



$$As_2O_3 + 2.\ NO_3H + 2.\ H_2O = N_2O_3 + 2.\ AsO_4H_3.$$

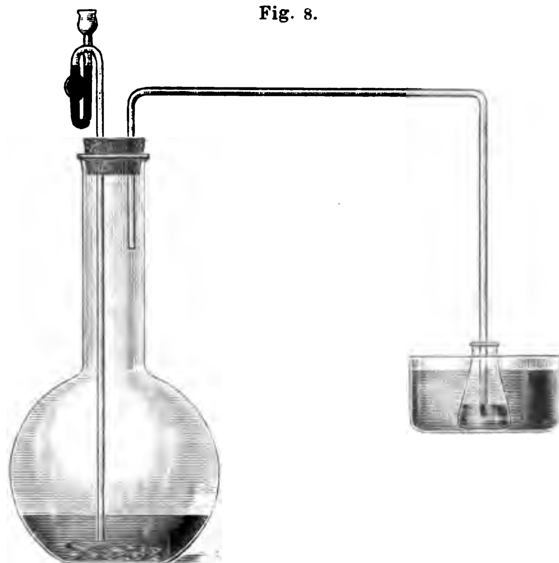
In einen Kolben von 300 ccm gibt man 66 g arsenige Säure in etwa erbsengroßen Stücken. Der Hals des Kolbens wird mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, welcher ein Sicherheitsrohr und ein Gasableitungsrohr aufnimmt. Um einen möglichst regelmäßigen Strom von salpetriger Säure zu erhalten, gibt man anfangs nur wenig Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,30—1,35 durch das Sicherheitsrohr und erwärmt nur ganz gelinde. Nach und nach gibt man Säure nach, in dem Maße, als sich der Gasstrom verlangsamt. Ein zu starkes Erwärmen ist zu vermeiden, da sonst Salpetersäure mit übergehen kann.

50 g rauchender Schwefelsäure werden in einen kleinen Erlenmeyerkolben gegeben, der zur Kühlung in eine Schale mit kaltem Wasser gestellt wird, da bei der Reaktion viel Wärme frei wird. In diese Säure nun wird das Salpetrigsäureanhydrid eingeleitet.

Die Reaktion ist als beendigt zu betrachten, wenn die im Erlenmeyerkolben befindliche Schwefelsäure um 20,32 g an Gewicht zugenommen hat. Im Verlaufe der Reaktion er-

starrt der Inhalt mehr und mehr zu einem Kristallbrei. Um die Kristalle abzutrennen, gibt man den ganzen Brei auf einen porösen Tonscherben und läßt ihn in einem Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure stehen.

Fig. 8.



Apparat zur Darstellung von Nitrosylschwefelsäure.

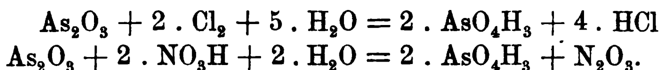
Die als Nebenprodukt gewonnene Arsensäure kann später nach S. 39 weiter verarbeitet werden.

Eigenschaften:

Die Nitrosylschwefelsäure bildet eine weiße, blättrige, federartig oder körnig kristallinische Masse, selten in rhombischen Säulen. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 73 °. In konzentrierter Schwefelsäure ist sie ohne Zersetzung löslich, während sie durch Wasser in Schwefelsäure und salpetrige Säure zersetzt wird.

Nr. 21. **Arsensäure.** AsO_4H_3.

Die Arsensäure läßt sich leicht durch Oxydation der arsenigen Säure mittelst Chlor, Brom oder Salpetersäure gewinnen.



$$As_2O_3 + 2 \,.\, Cl_2 + 5 \,.\, H_2O = 2 \,.\, AsO_4H_3 + 4 \,.\, HCl$$
$$As_2O_3 + 2 \,.\, NO_3H + 2 \,.\, H_2O = 2 \,.\, AsO_4H_3 + N_2O_3.$$

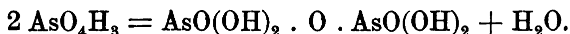
Zur Darstellung benutzt man den bei der Bereitung der Nitrosylschwefelsäure S. 38 erhaltenen Rückstand.

Der Inhalt des Ballons, welcher für die Entwicklung der salpetrigen Säure diente, wird in eine Porzellanschale gegossen und auf dem Wasserbade eingedampft. Enthielt die Lösung noch feste Stücke von arseniger Säure, so werden dieselben zuvor abfiltriert, oder durch Zusatz von Salpetersäure unter Erwärmen gänzlich oxydiert. Bei einem Ueberschuß an Salpetersäure läßt sich dieselbe aus der eingedickten sirupösen Masse nur schwer gänzlich entfernen. Es gelingt besser, wenn man wieder mit Wasser verdünnt und dann nochmals abdampft.

Ist die Lösung frei von Salpetersäure und hat Sirupkonsistenz, so stellt man dieselbe in einen Schwefelsäureexsikkator zum Kristallisieren. Eine Kristallisation läßt sich häufig nur künstlich einleiten. Zu diesem Zwecke entnimmt man einige Tropfen und läßt dieselben auf einem Uhrglase auf dem Wasserbade vollständig eintrocknen. Wirft man nun etwas dieser trockenen Substanz in die Lösung, so wird dadurch die Kristallisation eingeleitet.

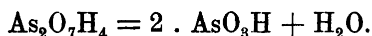
Eigenschaften:

Die Arsensäure bildet durchsichtige Kristallprismen des rhombischen Systems, welche Kristallwasser enthalten und an der Luft zerfließen. Bei 100 ° verlieren sie das Kristallwasser und es hinterbleibt ein kristallinisches Pulver von wasserfreier Orthoarsensäure AsO_4H_3. Beim Erhitzen anf 140°—180° entsteht unter Wasserverlust die Pyroarsensäure $As_2O_7H_2$ als harte glänzende Kristalle.



$$2\, AsO_4H_3 = AsO(OH)_2 \,.\, O \,.\, AsO(OH)_2 + H_2O.$$

Letztere gibt unter plötzlicher Dampfentwicklung bei 200 ° nochmals Wasser ab und bildet die Metarsensäure AsO_3H als perlmutterglänzende Masse.

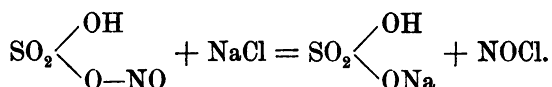


$$As_2O_7H_4 = 2 \,.\, AsO_3H + H_2O.$$

Die Arsensäure schmeckt sauer und metallisch; als Gift wirkt sie etwas weniger heftig wie die arsenige Säure.

Nr. 22. **Nitrosylchlorid.** NOCl.

Durch Einwirkung von Chlornatrium auf Nitrosylschwefelsäure entsteht saures schwefelsaures Natrium und Nitrosylchlorid.



$$SO_2\langle{}^{OH}_{O-NO} + NaCl = SO_2\langle{}^{OH}_{ONa} + NOCl.$$

Das Nitrosylchlorid ist aufzufassen als Abkömmling der salpetrigen Säure, in welcher die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt ist.

Darstellung:

127 g Nitrosylschwefelsäure,
58,5 g Chlornatrium.

In einem 500 ccm-Kolben werden 127 g Nitrosylschwefelsäure mit 58,5 g getrocknetem[1]) Chlornatrium gemengt. Der Ballon, welcher mit einem Kork und gebogenem Gasableitungsrohr versehen ist, wird anfangs auf dem Wasserbade erwärmt.

Es bilden sich im Kolben bald gelbe Dämpfe, welche durch das Ableitungsrohr bis auf den Grund eines unten zugeschmolzenen, dickwandigen, tarierten Glasrohres geleitet werden. Letzteres wird zur Kondensierung des Gases mit einer Kältemischung umgeben und steht in einem weiteren Zylinder. Das Rohr hat eine Länge von zirka 25 cm, bei einer Weite von 15—20 mm. Es ist am oberen Ende eingeschnürt, wie es für den Rezipienten für flüssiges Schwefeldioxyd S. 21 angegeben ist. Als Kältemischung verwendet man die daselbst angeführte.

Gegen Ende der Reaktion bringt man den Kolben in das

---

[1]) Das Entwässern des Chlornatriums nimmt man zweckmäßig in einem größeren Tiegel vor, den man während des Erhitzens bedeckt hält, um ein Herausspritzen des Salzes zu verhüten. Man erhitzt, bis das knisternde Geräusch im Tiegel vollständig aufgehört hat.

Wasserbad und später erhöht man die Temperatur des Bades durch Zugabe von Kochsalz auf zirka 110 °.

Ist schließlich die Reaktion im Kolben gänzlich zu Ende geführt, so zieht man das Gasleitungsrohr aus dem Rezipienten und schließt diesen am Gebläse an der vorher eingeschnürten Stelle, beläßt ihn aber dabei noch in der Kältemischung. Das abgeschmolzene Stück ist aufzubewahren, um das Gewicht des gebildeten Nitrosylchlorides zu ermitteln. Zu dem Zwecke war das Glas vor Beginn tariert.

Fig. 9.



Apparat zur Darstellung von Nitrosylchlorid.

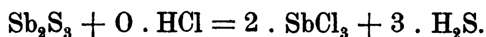
Eigenschaften:

Das Nitrosylchlorid bildet ein gelbes Gas, welches sich bei niederer Temperatur leicht zu einer gelbroten Flüssigkeit verdichtet, deren Siedepunkt bei — 8 ° liegt. Durch Wasser wird es zersetzt unter Bildung von Salzsäure und salpetriger Säure.

Nr. 23. **Antimontrichlorid.** $SbCl_3$. Antimonbutter.

Das natürlich vorkommende Schwefelantimon, das Trisulfit, Grauspießglanz, wird durch Salzsäure unter Bildung von

Antimontrichlorid und Schwefelwasserstoff zersetzt. Ist nicht genügend Säure vorhanden, so wird Antimontrisulfid zurückgebildet, indem der Schwefelwasserstoff auf schon gebildetes Antimontrichlorid einwirkt. Es ist daher bei der Darstellung ein Ueberschuß an Säure anzuwenden.



$$Sb_2S_3 + O \cdot HCl = 2 \cdot SbCl_3 + 3 \cdot H_2S.$$

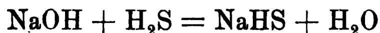
Darstellung:

50 g Antimonsulfid,

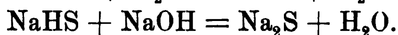
250 ccm rohe konzentrierte Salzsäure spez. Gew. = 1,15.

Je nachdem man den als Nebenprodukt auftretenden Schwefelwasserstoff entweichen lassen, oder ihn gewinnen will, nimmt man die Zersetzung des Schwefelantimons in einer Porzellanschale oder in einem Kolben vor. Letzteres ist vorzuziehen, da man alsdann keineswegs durch das Schwefelwasserstoffgas belästigt wird. Man absorbiert das Gas in einer Lösung der berechneten Menge Aetznatron und gewinnt so nebenbei Natriummonosulfid. Man verwendet zu diesem Zwecke einen Kolben von mindestens 500 ccm, gibt das Schwefelantimon nebst Salzsäure hinein und verschließt den Kolben mit einem zweimal durchbohrten Korken, der ein gerades als Sicherheitsrohr fungierendes Glasrohr und ein Gasableitungsrohr aufnimmt. An dieses schaltet man eine Waschflasche mit etwas Wasser, um Salzsäuredämpfe zu absorbieren.

Die Lösung des Aetznatrons wird in zwei Teile geteilt, von denen man den einen mit dem entweichenden Schwefelwasserstoffe sättigt und den anderen nach der Sättigung hinzugibt.



$$NaOH + H_2S = NaHS + H_2O$$



$$NaHS + NaOH = Na_2S + H_2O.$$

Man verwendet 35 g Natronhydrat gelöst in 500 ccm Wasser.

Nach vollständiger Lösung des Schwefelantimons, welche man durch gelindes Erwärmen beschleunigt, filtriert man die Flüssigkeit durch etwas Glaswolle oder Asbest und dampft sie in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade ein. Tritt nach dem Eindampfen noch eine Abscheidung weißer Kristalle

ein, Bleichlorid, vom Blei, welches sich häufig im Schwefelantimon findet, herrührend, so ist vor der späteren Destillation nochmals davon zu trennen. Es entsteht sonst im Destillationskolben ein heftiges Stoßen.

Will man den Schwefelwasserstoff verloren geben, so

Fig. 10.



Fraktionierte Destillation des Antimontrichlorids.

löst man direkt unter einem gut ziehenden Abzuge in einer Porzellanschale und behandelt die Lösung wie oben angegeben.

Um aus der erhaltenen, durch Eisenchlorid gelb gefärbten Lösung das Antimonchlorid rein zu gewinnen, unterwirft man dieselbe in einem Fraktionierkolben der Destillation. Es geht zunächst Salzsäure über, dann steigt das im Halse des Kolbens

befestigte Thermometer bis auf 215°, wo zunächst etwas durch Eisenchlorid gelb gefärbtes, dann farbloses Antimontrichlorid übergeht. Die ersten gelb gefärbten Mengen fängt man gesondert auf, und wechselt die Vorlage, sobald als das Chlorid farblos überzugehen beginnt.

Um direkt alles eisenfrei zu destillieren, kann man auch folgende Methode anwenden. Man gibt zu der im Fraktionierkolben enthaltenen Lösung etwas gepulvertes Antimon. Bei Gegenwart von Salzsäure wird nun das Eisenchlorid zu Chlorür, welches beim Destillieren nicht mehr mit übergeht, reduziert.

Eigenschaften:

Das Antimontrichlorid bildet eine weiße kristallinische Masse, welche bei 73,2° schmilzt und bei 223° (korrigiert), oder bei 103° und 14 mm Druck siedet. Es ist stark ätzend. Aus der Luft zieht es begierig Wasser an, mit dem es zu einer butterartigen Masse zergeht, der Antimonbutter. Durch viel Wasser wird es zerlegt unter Bildung von Oxychlorid, dem sogenannten Algarothpulver, welches jedoch neben dem Oxychlorid wechselnde Mengen von Oxyden enthält. In kaltem Alkohol ist es ohne Zersetzung löslich.

Das bei der Destillation zuerst übergegangene wird aufbewahrt, der Destillationskolben wird mit etwas verdünnter Salzsäure ausgespült und die vereinigten Lösungen werden durch Zusatz von viel Wasser gefällt, der Niederschlag wiederholt gewaschen und schließlich auf einen Filter gebracht, abgesaugt und getrocknet. Wünscht man aus dem Algarothpulver wieder metallisches Antimon zu regenerieren, so wird es mit der doppelten Menge Cyankalium in einem Tiegel geschmolzen. Man löst die Schmelze nach dem Erkalten in Wasser und erhält einen Regulus von Antimon.

Nr. 24. **Antimonpentachlorid.** $SbCl_5$.

Um das Antimonpentachlorid darzustellen, genügt es Chlorgas in geschmolzenes Antimontrichlorid einzuleiten, wobei sofort Addition des Chlors eintritt.

Darstellung:

50 g Antimontrichlorid,
15,54 g Chlor,
15 g Kaliumpermanganat,
90—100 ccm konz. Salzsäure, spez. Gew. 1,17.



$$SbCl_3 + Cl_2 = SbCl_5.$$

Zur Chlordarstellung aus 15 g Kaliumpermanganat und 90—100 ccm roher konzentrierter Salzsäure verwendet man den beim Phosphortrichlorid S. 49 beschriebenen Apparat, nur in entsprechend kleinerem Maßstabe. Das Antimontrichlorid gibt man in einen kleinen Kolben, den man anfangs etwas erwärmt, um es zu verflüssigen. Der Chlorstrom, welcher eine Waschflasche mit etwas Wasser und eine zweite mit konzentrierter Schwefelsäure passiert hat, wird so lange in das Chlorid eingeleitet, als sich noch Chlor entwickelt.

Eigenschaften:

Das Antimonpentachlorid bildet eine farblose oder schwach gelb gefärbte Flüssigkeit (herrührend von Chlor). Sie läßt sich nicht ohne Zersetzung, in Chlor und Antimontrichlorid, destillieren. Aus der Luft zieht sie begierig Wasser an, um ein Hydrat zu bilden, welches fest wird.



$$SbCl_5 + H_2O \text{ oder } SbCl_5 + 4\,H_2O.$$

Nr. 25. **Sulfurylchlorid.** SO_2Cl_2.

Nach den Beobachtungen von Schulze[1]) absorbiert Kampfer in reichlichem Maße schweflige Säure. Leitet man in die so erhaltene Flüssigkeit Chlorgas, so vereinigt sich dasselbe mit dem Schwefeldioxyd, ohne jegliche Veränderung des Kampfers. Man kann auf diese Weise durch abwechselndes Einleiten beliebige Mengen des Körpers darstellen. Verfügt man bereits über eine gewisse Menge Sulfurylchlorid, so erleichtert dieses die Darstellung erheblich.

[1]) Journ. pr. Chem. N. F. 23. 351.

Darstellung:

5 g Kampfer,
20 g Sulfurylchlorid,
Schwefeldioxyd,
Chlor.

In einen 300 ccm fassenden Kolben gibt man 5 g gröblich zerkleinerten Kampfer und 20 g Sulfurylchlorid[1]). Der Kolben wird zur Kühlung auf 0° in ein größeres Gefäß mit Eiswasser gestellt. Oben ist er mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossen, durch dessen eine Oeffnung ein Gabelrohr bis dicht auf den Kampfer hinabreicht. In die andere Oeffnung steckt man ein kurzes Glasrohr, welches lediglich zum Ausgleich des Druckes dient. Das Schwefeldioxyd wie das Chlorgas werden durch mit wenig konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflaschen geleitet und dann durch das Gabelrohr eingeführt. Die schweflige Säure kann einem Rezipienten flüssigen Schwefeldioxyds entnommen werden, oder man bereitet sie nach einer der auf S. 21 angegebenen Methoden. Das Chlor entwickelt man zweckmäßig aus Kaliumpermanganat und Salzsäure unter Benützung des S. 49 beschriebenen Apparates.

Fig. 11.



Zur Sulfurylchlorid-darstellung.

Für die Darstellung von etwa 100 g Sulfurylchlorid verwendet man zur Chlorentwicklung 50 g Kaliumpermanganat und 310—315 ccm roher Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,17.

---

[1]) Hat man kein Sulfurylchlorid zur Verfügung, so leitet man zuerst Schwefeldioxyd ein, und dann, wenn sich etwas Lösung gebildet hat, Chlor. Von dem Momente an geht die Reaktion gleichmäßig weiter.

Das gebildete Chlorid wird direkt aus dem Kolben auf dem Wasserbade abdestilliert.

Eigenschaften:

Sulfurylchlorid bildet eine farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,659 bei 20°. Der Siedepunkt liegt bei 70°.

Nr. 26. **Phosphortrichlorid.** PCl_3.

Das Phosphortrichlorid läßt sich durch direktes Verbrennen von gelbem Phosphor in einer Retorte im Chlorstrom darstellen. Es hat diese Methode jedoch den Nachteil, daß dabei fast regelmäßig die Retorte zerspringt und der Phosphor sich entzündet. Durch C. Graebe[1]) wurde eine Methode ausgearbeitet, welche bei Anwendung von gelbem oder rotem Phosphor mit Leichtigkeit größere Mengen des Produktes darzustellen gestattet. Es ist jedoch dabei erforderlich, von vornherein schon über eine kleine Menge Phosphortrichlorid verfügen zu können[2]).

Die Entwicklung des erforderlichen Chlors geschieht nach C. Graebe[3]) durch Einwirkung von Natriumchlorat auf Salzsäure.

Darstellung:

50 g roter Phosphor (gut getrocknet),
75 g Phosphortrichlorid,

95 g Natriumchlorat,
190 ccm Wasser,
1000 ccm Salzsäure, spez. Gew. 1,12.

Für die Chlorentwicklung löst man 95 g Natriumchlorat in 150 ccm Wasser und verdünnt bis auf 190 ccm. Ist die Lösung nicht ganz klar, so ist sie zu filtrieren, 1 ccm derselben gibt 1 g Chlor. Die Lösung wird in die Kugel eines Bulkschen Trichters gegeben, dessen Rohr unten fein aus-

---

[1]) B. 34. 650.

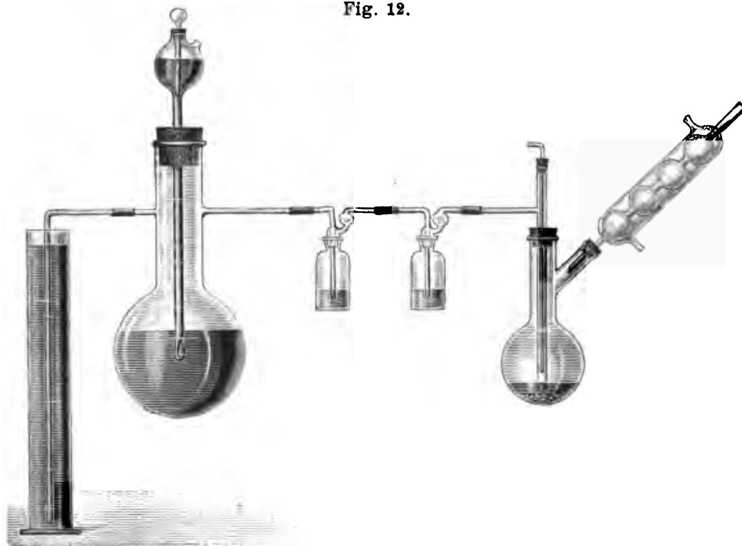
[2]) Im Falle man kein Phosphortrichlorid besitzt, muß man zunächst nach der alten Methode ein wenig darstellen.

[3]) B. 34. 645.

gezogen und nach oben umgebogen ist, um ein Auslaufen der spezifisch schweren Natriumchloratlösung zu verhindern.

In einem zirka 1500 ccm fassenden Kolben werden 1000 ccm Salzsäure[1]) vom spezifischen Gewicht 1,12 bis auf 100° erwärmt. Der Kolben[2]) wird durch einen zweimal durchbohrten Korken verschlossen. Durch eine der Bohrungen geht der Bulksche

Fig. 12.



Apparat zur Darstellung von Phosphortrichlorid.

Trichter, durch die andere der mittlere Schenkel eines T-Rohres. Das horizontale Stück dieses Rohres wird auf der einen Seite mit einem rechtwinkligen Glasrohre verbunden, dessen längerer Schenkel in einen mit Wasser gefüllten Zy-

[1]) Bei dieser Chlordarstellung hat man stets darauf zu achten, daß die Salzsäure im Ueberschuß vorhanden ist. Sie kann bei der Reaktion bis auf nahezu 5—6 Prozent ausgebraucht werden. Bei überschüssiger Salzsäure und bei der angegebenen Temperatur von 100° treten äußerst wenig Chloroxyde auf, welche bei hellem Tageslichte fast sofort zerfallen. Bei mangelnder Salzsäure dagegen nehmen diese Oxyde zu und es ist Gefahr vorhanden, daß Explosion und damit Zertrümmerung des Gefäßes eintritt. Bei den oben angegebenen richtigen Verhältnissen ist die Reaktion absolut ungefährlich.

[2]) Bei Verwendung eines gewöhnlichen Kolbens, wie in Fig. 15 S. 64.

linder taucht und so als Sicherheitsrohr dient, während auf der anderen Seite eine wenig Wasser enthaltende Waschflasche durch einen kurzen Gummischlauch damit verbunden ist. Von hier passiert das Gas eine zweite mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche. Man fülle die Waschflaschen nicht zu voll, um nicht einen zu hohen Gegendruck zu bekommen. Der Bulksche Trichter mit der Natriumchloratlösung wird erst eingeführt, wenn die Salzsäure die Temperatur von 100° erreicht hat. Während die Säure auf dieser Temperatur gehalten wird, läßt sich durch langsameres oder schnelleres Zufließen der Chloratlösung der Chlorstrom sehr genau regulieren, denn jeder einfließende Tropfen wird sofort zersetzt.



$$ClO_3Na + 6.HCl = NaCl + 3.H_2O + 3.Cl_2.$$

Sobald die Gesamtmenge des Natriumchlorats eingetragen ist, erwärmt man die Salzsäure kurze Zeit etwas stärker, um die letzten Mengen von Chlor auszutreiben.

In einem Kolben von 250 ccm, der am Hals, ungefähr in der Mitte, ein seitliches, im Winkel von 45° aufwärts gerichtetes Ansatzrohr von der gleichen Weite besitzt, in welches man einen kräftig wirkenden Kugelkühler einsetzt, gibt man 50 g trockenen roten Phosphor und überschichtet denselben mit 75 g Phosphortrichlorid. Durch den, den Hals verschließenden Kork geht ein Glasrohr von 9—10 mm innerer Weite, welches oben einen seitlichen Ansatz zum Einleiten des Chlors trägt. In dieses Rohr wird mittels eines Korkes ein Glasstab von zirka 5—6 mm Dicke eingesetzt, dessen Länge so zu bemessen ist, daß er, wenn ganz heruntergeschoben, unten nicht aus dem Rohr herausragt. Er hat den Zweck bei einer etwaigen Bildung von Phosphorpentachlorid und dadurch herbeigeführten Verstopfung des Zuleitungsrohres dieses frei machen zu können. Der ganze Apparat ist vor Ingangsetzung des Versuches aufs sorgfältigste auszutrocknen.

Der Chlorstrom kann in ziemlich raschem Tempo eingeleitet werden (bei Verwendung von gelbem Phosphor etwas langsamer). Anfänglich bildet sich wohl im oberen Teile des Ballons ein wenig Phosphorpentachlorid, welches aber beim

weiteren Verlaufe der Reaktion wieder verschwindet. Durch die Reaktionswärme erwärmt sich der Kolben ziemlich, so daß eine Wärmezufuhr von außen nicht nötig ist. Um bei etwaigem Zerspringen des Kolbens einem Verlust der Substanz vorzubeugen, setzt man unter den Kolben eine Schale oder ein großes Becherglas.

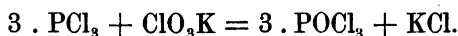
Die angegebene Menge von 50 g Phosphor kann man nach dieser Methode in 1½ bis 2 Stunden bequem in Phosphortrichlorid umwandeln. Das erhaltene Reaktionsprodukt wird direkt aus dem Kolben auf dem Wasserbade überdestilliert, indem man an Stelle des aufwärts gerichteten Kühlers einen Glaswinkel mit absteigendem Kühler anbringt. Durch den Kolbenhals führt man ein Thermometer ein.

Eigenschaften:

Das Phosphortrichlorid bildet eine farblose, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit, vom spezifischen Gewicht 1,5971 bei 10°. An der Luft bildet sie weiße Nebel und reizt die Augen zu Tränen. Siedepunkt 73,8° bei 760 mm Druck. Sie mischt sich mit Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Aether in jedem Verhältnisse; Wasser und Alkohol dagegen zersetzen sie.

Nr. 27. **Phosphoroxychlorid.** $POCl_3$.

Durch Oxydation des Phosphortrichlorids mit Kaliumchlorat oder Natriumchlorat gelangt man zum Phosphoroxychlorid. Diese Reaktion, welche von Dervin[1]) gefunden wurde, hat den Uebelstand, daß beim jedesmaligen Eintragen von Kaliumchlorat in eine Phosphortrichlorid enthaltende Retorte Dämpfe von Phosphortrichlorid entweichen. Außerdem ist die Reaktion äußerst heftig, und es treten sogar kleine Explosionen unter Feuererscheinung auf. Ullmann[2]) verbesserte die Methode, indem er zu dem mit etwas Oxychlorid überschichteten Kaliumchlorat langsam das Phosphortrichlorid zutropfen ließ.



$$3 \,.\, PCl_3 + ClO_3K = 3 \,.\, POCl_3 + KCl.$$

---

[1]) Compt. rend. 97. 576 (1883).

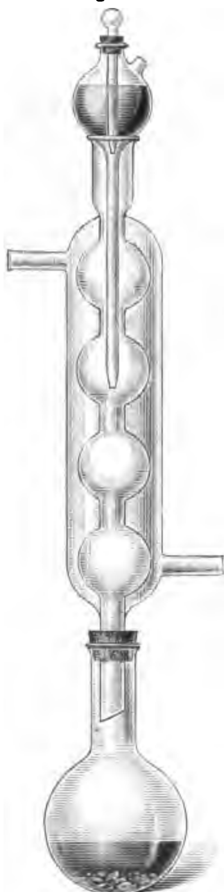
[2]) B. 34. 2172.

Darstellung:

50 g Phosphortrichlorid,
16 g Kaliumchlorat,
20 g Phosphoroxychlorid.

In einen Rundkolben von 100 bis 150 ccm gibt man 16 g fein gepulvertes und scharf getrocknetes Kaliumchlorat und 20 g Phosphoroxychlorid. Den Kolben versieht man mit einem weiten Kugelkühler. Sorgfältigstes Austrocknen des Apparates ist durchaus erforderlich. In diesen Rückflußkühler steckt man einen Tropftrichter mit langem Stiel, der 50 g Phosphortrichlorid enthält und ganz lose auf dem oberen Ende des Kühlers ruht. Läßt man nun das Chlorid langsam hineintropfen, so bewirken die ersten Tropfen eine lebhafte Reaktion, die schwach gefärbte Flüssigkeit gerät in lebhaftes Sieden und entfärbt sich. Man kann nun das Phosphortrichlorid etwas rascher hinzufließen lassen und destilliert, nachdem die Reaktion beendigt ist, das gebildete Phosphoroxychlorid im Oelbade ab. Temperatur des Bades 150°. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Fig. 13.



Apparat zur Darstellung von Phosphoroxychlorid.

Eigenschaften:

Das Phosphoroxychlorid ist eine stark lichtbrechende, farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die dem Phosphortrichlorid sehr ähnlich sieht. Sie siedet höher als letzteres, nämlich bei 107,2°. In einer Kältemischung abgekühlt, erstarrt das Phosphoroxychlorid, um jedoch unterhalb 0° wieder zu schmelzen. Das spezifische Gewicht ist bei 0° 1,712.

Nr. 28. **Phosphorpentachlorid.** PCl_5.

Das Phosphortrichlorid geht beim Behandeln mit Chlor unter direkter Addition zweier Chloratome in Phosphorpentachlorid über. Leitet man einen Chlorstrom in Phosphortrichlorid ein, so verstopft sich sehr schnell das Einleitungsrohr und die letzten Anteile des Trichlorides, welche das Pentachlorid durchtränken, entziehen sich leicht der Reaktion. Es ist daher zweckmäßiger, das Trichlorid tropfenweise in einen weiten mit Chlor gefüllten Rezipienten fallen zu lassen, in welchem bei einem großen Ueberschuß an Chlor jeder Tropfen sogleich vollständig umgewandelt wird. Während der Reaktion wird Wärme frei. Man wähle daher das Gefäß recht groß oder kühle etwas mit Wasser.

Darstellung:

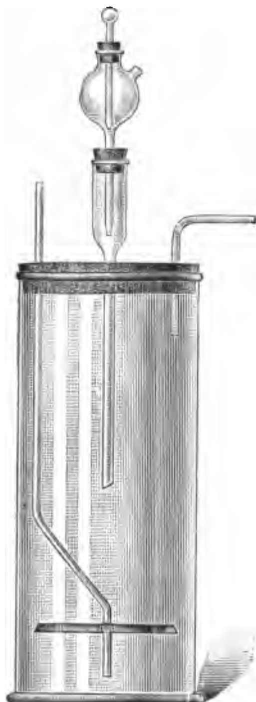
50 g Phosphortrichlorid,	*30 g Natriumchlorat,*
26 g Chlor,	*60 ccm Wasser,*
	300 ccm Salzsäure, spez Gew. 1,12.

Zur Chlorentwicklung benutze man den beim Phosphortrichlorid S. 49 beschriebenen Apparat, jedoch wähle man den Kolben für die Salzsäure zu 400—500 ccm Inhalt.

Die Ueberführung des Phosphortrichlorids in Pentachlorid geschieht in einem zirka 30—35 cm hohen und 60—65 mm weiten Zylinder, welcher durch einen dreimal durchbohrten Kork verschlossen wird. Durch eine der seitlichen Oeffnungen führt ein unten schräg gebogenes Rohr, welches auf einem Glaswulst einen Roseschen Tiegeldeckel oder ein mit Loch versehenes Uhrglas trägt, bis auf den Grund des Zylinders. Es dient zum Einleiten des Chlors, während der tellerförmige Tiegeldeckel den Zweck hat, die Phosphortrichloridtropfen aufzufangen. Dieselben breiten sich darauf aus und bieten so dem Chlor eine sehr große Oberfläche. Durch die mittlere Oeffnung des Korkes geht ein Glasrohr, bis etwa 11—12 cm vom Boden herunterreichend, welches oben an ein etwa 10 cm langes und 20 mm weites

Rohr angeschmolzen[1]) ist. In letzteres wird mit einem Kork ein fein ausgezogener Bulkscher Trichter eingesetzt, welcher das Phosphortrichlorid aufnimmt. In die dritte Oeffnung des Korkes setzt man ein rechtwinklig gebogenes, oder auch einfach ein gerades Glasrohr, welches zum Ausgleich des Druckes dient. Wählt man es gebogen, so kann man ein kleines Kölbchen darüber schieben und an der Färbung erkennen, ob Chlorgas daraus entweicht oder nicht. Sollte sich dies Rohr etwa gelegentlich verstopfen, so zieht man es einfach aus dem Kork heraus.

Fig. 14.



Apparat zur Darstellung von Phosphorpentachlorid.

Vor Beginn des Versuches sind alle Teile wohl auszutrocknen. Das Chlorgas wird durch eine Waschflasche mit wenig Wasser und eine zweite mit konzentrierter Schwefelsäure geleitet. Ist der Zylinder ganz mit Chlorgas angefüllt, so beginnt man das Trichlorid zutropfen zu lassen. Man reguliere den Apparat derart, daß immer ein Ueberschuß von Chlor vorhanden ist, da man nur so ein ganz trockenes Präparat erzielt.

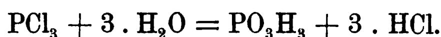
Nach dem Eintropfen der letzten Mengen Phosphortrichlorid leitet man noch weiter Chlor ein, verschließt alsdann die Oeffnungen des Apparates und läßt ihn einige Zeit ruhig stehen. Das gebildete Pentachlorid wird in ein gut ausgetrocknetes und tariertes Pulverglas gegeben, dessen Glasstopfen man zweckmäßig mit einer Spur Vaseline einfettet.

Eigenschaften:

Das Phosphorpentachlorid bildet eine weiße, kristallinische Masse oder rhombische Kristalle, welche bei 100°, ohne vor-

[1]) Ein sogenanntes Kühlerrohr ist zweckmäßig zu verwenden.

her zu schmelzen, sublimiert. Aus der Luft zieht es begierig Wasser an, unter Zersetzung zu Phosphoroxychlorid und Salzsäure. Bei 160—165° siedet es unter teilweiser Zersetzung; bei 300° ist die Zersetzung eine vollkommene.



Nr. 29. **Phosphorige Säure.** PO_3H_3.

Für die Darstellung der phosphorigen Säure zersetzt man Phosphortrichlorid mit Wasser.

$$PCl_3 + 3 \cdot H_2O = PO_3H_3 + 3 \cdot HCl.$$

Darstellung:

50 g Phosphortrichlorid = 31 ccm,
200 ccm destilliertes Wasser.

In ein etwa 500 ccm fassendes Becherglas gibt man 200 ccm destilliertes Wasser und fügt unter ständigem Umrühren das Trichlorid portionenweise ein. Man wartet jeweils ab, bis sich das Chlorid vollständig gelöst hat. Die Lösung erwärmt sich bei der Reaktion, und um zu starke Erwärmung zu vermeiden, setzt man das Becherglas in eine Schale mit kaltem Wasser. Ist alles eingetragen und gelöst, so füllt man in eine Porzellanschale um und verdampft auf dem Wasserbade, um die gebildete Salzsäure zu verjagen.

Wünscht man eine von Salzsäure ganz freie Säure zu erhalten, so ist die bis zum Sirup eingeengte Säure mit Wasser zu verdünnen und nochmals abzudampfen. Eventuell ist dieser Prozeß zu wiederholen.

Eigenschaften:

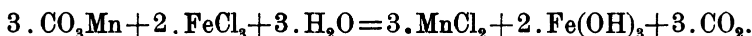
Die phosphorige Säure bildet eine farblose, faserig kristallinische Masse, deren Schmelzpunkt bei 70,1° liegt. An der Luft zieht dieselbe Wasser an und zerfließt.

Ausgehend von 50 g Phosphortrichlorid erhält man 30 g phosphoriger Säure. Man löst dieselbe in 300 ccm destilliertem Wasser, um eine 10prozentige Lösung zu erhalten, wie sie in der analytischen Chemie Verwendung findet.

Nr. 30. **Mangansulfat.** $SO_4Mn + 5 - 7$ aq.

Bei der Darstellung des chlorsauren Kalis, S. 25, wurde als Nebenprodukt eine Lösung von Manganchlorür erhalten, welche man reinigen und in Mangansulfat umwandeln kann.

Man kocht die Lösung, welche von den etwa ungelösten Stücken abgegossen ist, in einer geräumigen Porzellanschale über freier Flamme, bis der Ueberschuß an Salzsäure und etwa noch gelöstes Chlor verjagt sind. Sodann verdünnt man mit Wasser und fällt aus der noch schwach sauren Lösung die Schwermetalle mit Schwefelwasserstoff aus. Nach guter Sättigung filtriert man und verjagt durch Aufkochen den Schwefelwasserstoff. Von der Lösung nimmt man ungefähr ein Zehntel des Volumens, um es mit Natriumkarbonatlösung vollständig zu fällen. Der erhaltene Niederschlag wird ein wenig gewaschen und in die Hauptmenge der Lösung eingetragen und damit längere Zeit auf dem Wasserbade digeriert. Dies geschieht, um durch das gebildete Mangankarbonat die dreiwertigen Elemente Eisen und Aluminium als Hydrate abzuscheiden.



$$3 . CO_3Mn + 2 . FeCl_3 + 3 . H_2O = 3 . MnCl_2 + 2 . Fe(OH)_3 + 3 . CO_2.$$

Während der Digestion wird der Kolben wiederholt gut durchgeschüttelt. Man filtriere einige Kubikcentimeter in ein Reagenzrohr ab und prüfe mit Ferrocyankalium auf Eisen. Entsteht noch eine blaue Fällung, so ist noch einige Zeit zu digerieren, oder noch etwas Natriumkarbonatlösung zuzusetzen. Erweist sich die Lösung als eisenfrei, so filtriert man den Niederschlag ab, und setzt zum klaren siedenden Filtrat so lange Ammoniumkarbonatlösung, wie noch ein Niederschlag entsteht.

Man fällt das Karbonat in der Siedehitze und digeriert dann noch einige Zeit auf dem Wasserbade. Dadurch wird das Mangankarbonat mehr kristallinisch und läßt sich besser auswaschen und filtrieren.

Die klare Mutterlauge wird nach dem Absetzen abgegossen und das Karbonat mit heißem Wasser durch Dekantation ausgewaschen, bis es keinen Chlorgehalt mehr zeigt.

Dann löst man in möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure und dampft wenn nötig etwas ein, um zur Kristallisation zu bringen. Sollte beim Auflösen etwas ungelöst bleiben (Calciumsulfat), so wird filtriert. Die gebildeten Kristalle werden auf einem Trichter gesammelt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und zwischen Filterpapier abgepreßt.

Eigenschaften:

Das Mangansulfat bildet große, durchsichtige, blaßrote Kristalle, welche je nach der Temperatur, bei welcher sie sich ausscheiden, verschiedene Mengen Kristallwasser enthalten und auch verschiedene Kristallform haben.

Die bei einer Temperatur unterhalb 6° erhaltenen Kristalle enthalten 7 Moleküle H_2O und sind monoklin, zwischen 7° und 20° kristallisiert es mit $5\,H_2O$ in triklinen Kristallen, und zwischen 20° und 30° mit $4\,H_2O$ bildet es blaßrote, durchsichtige, monokline Säulen vom spezifischen Gewicht 2,201.

Durch Erhitzen entsteht ein wasserfreies, weißes Salz, welches bitterlich metallisch schmeckt.

Nr. 31. **Manganoxalat.** $C_2O_4Mn + 2$ aq.

Verwendet man für die Chlordarstellung aus Kaliumpermanganat und Salzsäure, die letztere in reinem Zustande, so gewinnt man als Nebenprodukt ein sehr reines Manganchlorür, welches sich sehr gut als Ausgangsmaterial für das Oxalat eignet.

Die Lösung wird in einer Porzellanschale möglichst eingedampft, um die überschüssige Salzsäure zu vertreiben, dann mit destilliertem Wasser in ein recht geräumiges Becherglas, oder auch in einen Kolben übergespült, zum Sieden erhitzt und heiß mit Ammoniumkarbonatlösung gefällt. Man digeriert den Niederschlag etwas auf dem Wasserbade, damit er kristallinisch werde. Nach gutem Absitzen wird dekantiert und bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit Wasser ausgewaschen. Das gebildete Mangankarbonat wird in heißem Wasser suspendiert und so lange eine konzentrierte Oxalsäurelösung zugesetzt, als sich noch Kohlensäure entwickelt. Man gebe zu,

bis die Lösung deutlich sauer reagiert. Die Fällung soll in heißer Lösung vorgenommen werden, da nur dann das Manganoxalat die richtige Zusammensetzung mit zwei Molekülen Kristallwasser bekommt. Es wird solange durch wiederholtes Dekantieren gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagiert, an der Pumpe gut abgesaugt und zwischen Filterpapier an der Luft getrocknet.

Eigenschaften:

Das aus heißen Lösungen gefällte Manganoxalat kristallisiert in farblosen Oktaedern mit zwei Molekülen Kristallwasser, welche es beim Erhitzen auf 100° teilweise abgibt. In der Kälte gefällte Salze enthalten drei Moleküle Wasser und besitzen eine rosenrote Färbung. Wegen seines relativ hohen Molekulargewichtes und seiner großen Luftbeständigkeit kann es zweckmäßig zur Titerstellung der Permanganatlösungen verwandt werden[1]). Man verwendet dazu 0,4—0,8 g.

Nr. 32. **Reines Silber.** Ag. Feinsilber.

Zur Darstellung von reinem Feinsilber kann man ausgehen:

A. Von einer Silberlegierung, Geldstück oder Silberblechschnitzel, Werksilber,

B. von den im Laboratorium gesammelten Silberrückständen, wie sie die mannigfachen mit Silbernitrat gemachten Reaktionen ergeben.

A.

Als häufigste Legierung des Silbers findet sich die mit Kupfer, das sogenannte Werksilber. Es wird sich also bei der Scheidung meist um Trennung vom Kupfer handeln.

Eine beliebige jedoch gewogene Menge Werksilber, zum Beispiel ein Markstück[2]), wird in einem Kolben in möglichst wenig verdünnter Salpetersäure unter Erwärmen gelöst. Die

---

[1]) Rüst, Zeitschrift für analyt. Chemie 41. S. 606 (1902).

[2]) Nach den Deutschen Reichsmünzgesetzen vom 4. Dezember 1871 und 9. Juli 1873 soll ein Markstück 5,55 g wiegen und 90 Prozent Silber und 10 Prozent Kupfer enthalten.

erhaltene Lösung wird in einer Porzellanschale zur Trockene gedampft und dann über freier Flamme erhitzt, bis die Masse zu schmelzen beginnt, wobei sie durch Zersetzung von Kupfernitrat schwarz wird. Nach dem Erkalten löst man in Wasser, filtriert und verdünnt soweit, daß eine etwa zwei Prozent Silber haltende Lösung entsteht.

Um nun das Silber vom Kupfer zu trennen, versetzt man die Lösung mit einem Ueberschuß von Ammoniak und dann mit soviel 40prozentiger Bisulfitlauge, bis eine Probe im Reagenzrohr beim Erhitzen farblos wird. Schon in der Kälte beginnt eine Ausscheidung des Silbers in Form feiner Kristallblättchen, die beim Erwärmen auf 60° bis 70° vollständig wird.

Die klare Lösung wird abgegossen, das Silber mit warmem Wasser gewaschen und dann mit ganz verdünntem Ammoniak digeriert, der sich nicht mehr blau färben soll. Schließlich wird gut mit warmem Wasser gewaschen und auf einem Porzellantrichter an der Pumpe abgesaugt. Man trocknet in einer Schale auf dem Wasserbade, oder zwischen Filterpapier.

Diese von Stas angegebene Methode gründet sich darauf, daß Silbersalze in ammoniakalischer Lösung durch schweflige Säure zu Metall reduziert werden, während das Kupfer unter denselben Bedingungen nur bis zum Cuprosalz reduziert wird.

B.

Die angesammelten Silberniederschläge werden in einer Porzellanschale mit Salzsäure und etwas chlorsaurem Kali gekocht, um möglichst alles in Chlorsilber überzuführen. Jodsilber, Bromsilber und andere unlösliche Silbersalze werden durch das bei Einwirkung von Salzsäure auf chlorsaures Kalium freiwerdende Chlor in Chlorsilber übergeführt. Nachdem man die Flüssigkeit abgegossen und den Niederschlag oberflächlich durch Dekantieren gewaschen hat, gibt man Zinkgranalien oder Zinkpulver hinzu, wodurch das Halogensilber zu metallischem Silber reduziert wird. Man läßt am zweckmäßigsten unter Zusatz von sehr wenig verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure über Nacht ruhig stehen. Anderen Tages entfernt man etwa noch nicht gelöste Zinkstücke

mechanisch und erwärmt unter erneutem Zusatz von Säure, um etwa noch restierendes Zink zu lösen. Das so gewonnene metallische Silber von grauer bis schwärzlicher Färbung wird mit warmem Wasser gründlich ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr mit Silbernitrat reagiert. Dann löst man in verdünnter Salpetersäure, filtriert, wenn die Lösung nicht klar ist, und fällt nun mit Salzsäure als reines Chlorsilber aus, welches gründlich mit warmem Wasser auszuwaschen ist.

Die Reduktion des so gewonnenen reinen Chlorsilbers kann nun entweder auf trockenem Wege oder auf nassem Wege geschehen.

1. Reduktion auf trockenem Wege durch Schmelzen mit Natriumkarbonat und Kaliumnitrat.

Man mengt in einer Reibschale 1 Teil Chlorsilber mit $^1/_2$ Teil gut getrocknetem Natriumkarbonat und $^1/_6$ Teil Kaliumnitrat. Bei kleineren Mengen schmilzt man das Gemisch auf einer Kohle vor dem Gebläse, bei größeren Mengen in einem hessischen Tiegel im Rösslerschen Ofen, indem man zunächst den Tiegel zum Rotglühen erhitzt und dann das Gemisch portionsweise einträgt. Zum Schluß erhitzt man noch etwa zehn Minuten etwas stärker, um das reduzierte Silber zusammenzuschmelzen. Nach dem Erkalten findet man beim Zerschlagen des Tiegels auf dem Boden desselben einen Regulus von Silber, der zur Reinigung mit Wasser und etwas verdünnter Schwefelsäure behandelt wird.

2. Reduktion auf nassem Wege mit Traubenzucker.

Man gibt das reine Chlorsilber in eine Porzellanschale und löst es unter Erwärmen in Natronlauge. Nach Zusatz einiger Kubikcentimeter konzentrierter Traubenzuckerlösung erhitzt man so lange zum Sieden, bis sich eine abfiltrierte und sorgfältig ausgewaschene Probe des gefällten Silberpulvers in chlorfreier Salpetersäure klar löst. Dann wird das Silber abfiltriert oder dekantiert, mit warmem Wasser gründlich ausgewaschen, einige Male mit konzentriertem Ammoniak digeriert, wieder mit Wasser gewaschen und auf dem Wasserbade

in einer Schale getrocknet. Nach dieser Methode erhält man ein sehr fein verteiltes, sogenanntes molekulares Silber.

Eigenschaften:

Das auf trockenem Wege reduzierte Silber ist metallglänzend, weiß und kristallinisch (reguläre Oktaeder). Durch Reduktion von Chlorsilber auf nassem Wege erhält man dagegen ein graues, schwammiges Pulver von nicht metallischem Aussehen. Das spezifische Gewicht schwankt zwischen 10,48 bis 10,62, je nachdem es gegossen, gepreßt oder gefällt ist. Der Schmelzpunkt ist 954°. Das schmelzende Silber nimmt aus der Luft Sauerstoff auf, den es beim Erstarren wieder entläßt — es „spratzt". Vermieden wird dies beim Schmelzen unter einer Decke von Kohlenpulver und Chlornatrium. Beim Schmelzen oxydiert sich das Silber nicht.

Nr. 33. **Silbernitrat.** NO_3Ag. Salpetersaures Silber.

Reines, nach einer der angegebenen Methoden gewonnenes Silber wird in einem Kolben unter Erwärmen in möglichst wenig verdünnter Salpetersäure gelöst. Die erhaltene klare Lösung wird auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale zur Trockene verdampft. Um alle Salpetersäure zu entfernen, erhitzt man das Salz über freier Flamme zum Schmelzen.

Wünscht man eine 2,5 prozentige Lösung, wie sie als Reagens im Laboratorium üblich ist, daraus zu bereiten, so hat man die Schale zuvor zu tarieren und dann die durch Wägung ermittelte Silbernitratmenge in der erforderlichen Menge destillierten Wassers zu lösen.

Eigenschaften:

Aus einer konzentrierten wäßrigen Lösung kristallisiert das Silbernitrat in wasserfreien, farblosen rhombischen Tafeln vom spezifischen Gewicht 4,355, die bei 224° schmelzen und sich am Lichte unverändert halten, wenn sie nicht mit organischer Substanz in Berührung kommen. Es besitzt einen herben metallischen Geschmack; es wirkt ätzend (Höllenstein) und ist giftig. Die wäßrige Lösung reagiert neutral.

Nr. 34. **Wasserstoffplatinchlorid.** $H_2PtCl_6 + 6$ aq.

Platinchlorwasserstoffsäure.

Zur Bereitung des Wasserstoffplatinchlorids löst man reines metallisches Platin in Königswasser[1]) auf und verdampft die Lösung unter wiederholter Zugabe von Salzsäure, bis sie nach dem Erkalten kristallinisch erstarrt.

Geht man von unreinem Platinbruch oder von Platinrückständen aus, so ist das Platin zu reinigen. Platinbruch wird zunächst in Königswasser gelöst und die Lösung eingedampft. Platinrückstände werden, falls dieselben organische Substanzen enthalten, eingedampft und der Rückstand in einer Schale oder einem Tiegel stark geglüht, dann mit etwas verdünnter roher Salzsäure angerührt und mit Stangenzink reduziert. Nach dem mechanischen Entfernen des Zinks und Dekantieren kocht man das unreine Metall wiederholt mit Wasser und etwas Salzsäure aus. Dann wird in Königswasser gelöst, eingedampft, mit wenig Wasser gelöst und mit konzentrierter Chlorammoniumlösung gefällt. Die aus Platinbruch erhaltene unreine Salzmasse wird gleicherweise mit Chlorammonium gefällt. Der Platinsalmiak wird nach dem Auswaschen mit verdünnter Chlorammoniumlösung in einem Porzellantiegel geglüht, der gewonnene Platinschwamm mit Salzsäure wiederholt ausgekocht und schließlich in Königswasser gelöst. Die Lösung wird wie oben angegeben zur vollständigen Entfernung der Salpetersäure unter zeitweiligem Zusatz von Salzsäure eingedampft.

Eigenschaften:

Das Wasserstoffplatinchlorid bildet braunrote, sehr zerfließliche Kristalle, die beim Erhitzen sehr schwer Salzsäure und Wasser abgeben.

Wegen der hohen Zerfließlichkeit stellt man zweckmäßig aus der gewonnenen Salzmasse eine Lösung her, welche 10 Prozent Platin enthalte. Man verwendet daher zum Abdampfen eine vorher tarierte Porzellanschale.

---

[1]) Königswasser ist ein Gemenge von vier Teilen konzentrierter Salzsäure und einem Teil konzentrierter Salpetersäure.

Zehn Tropfen der Lösung mit einem Tropfen Chlornatriumlösung auf einem Uhrglase eingedampft, sollen unter dem Mikroskop eine Kristallisation von gelbroten Nadeln von Natriumplatinchlorid zeigen. Sind amorphe Flocken zwischen den Kristallen, so weisen dieselben auf eine Verunreinigung an Eisen oder Stickstoffverbindungen hin.

Nr. 35. **Aluminiumchlorid.** $AlCl_3$.

Das wasserfreie Aluminiumchlorid läßt sich durch Einwirkung von trocknem Chlorwasserstoffgas auf Aluminium in der Hitze gewinnen, oder durch Verbrennen von Aluminium im Chlorstrome. Bei ersterer Methode entsteht freier Wasserstoff und eine Explosionsgefahr ist deshalb nicht ganz ausgeschlossen. Die zweite Methode erfordert einen ausgiebigen raschen Chlorstrom, der nach der alten Entwicklungsart aus Braunstein und Salzsäure nicht leicht zu erzielen ist. Durch die von Graebe[1]) angegebenen Methoden der Chlordarstellung durch Einwirkung von Salzsäure auf Natriumchlorat oder die Salze der Uebermangansäure, ist man in den Stand gesetzt, mit wenig voluminösen Apparaten einen sehr starken Chlorstrom entwickeln zu können, der sehr regelmäßig und leicht zu regulieren ist, und welcher gestattet, ziemlich beträchtliche Mengen von Chloraluminium mit Leichtigkeit und in kurzer Zeit erzeugen zu können. Die Kaliumpermanganat-Methode verdient den Vorzug, da bei ihr keine Chloroxyde auftreten und die Ausbeute fast quantitativ ist.

Darstellung:

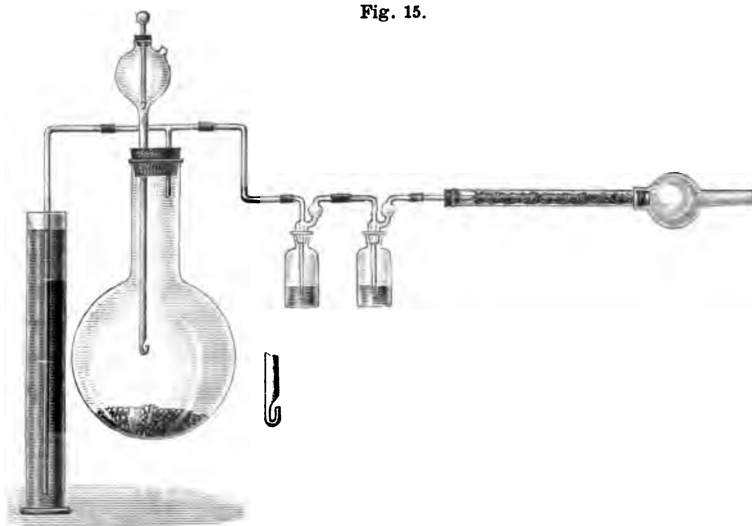
50—60 g Aluminium in Form von Gries,
200 g Kaliumpermanganat,
200 ccm Salzsäure, spez. Gew. 1,17.

Zur Chlorentwicklung dient derselbe Apparat, wie er beim Phosphortrichlorid S. 49 sich beschrieben findet. Bei Anwendung des Kaliumpermanganates jedoch wird dieses in

[1]) B. 34. S. 644 und B. 35. S. 43.

fester Form in den Kolben gegeben und man läßt die Salzsäure durch den Bulkschen Trichter zutropfen. Um mit Sicherheit einen gleichmäßigen Druck zu erzielen, ist es ebenfalls zweckmäßig, die Röhre des Tropftrichters unten umzubiegen. Die Chlorbildung erfolgt anfangs in der Kälte; es scheidet sich hierbei Mangandioxyd aus, und die zugetropfte Flüssigkeit erwärmt sich etwas. Nachher muß man die Entwicklung

Fig. 15.



Apparat zur Darstellung von Aluminiumchlorid.

durch Erwärmen zu Ende führen. Damit keine Unterbrechung des Gasstromes eintritt, ist es zweckmäßig, mit dem Erwärmen zu beginnen, sowie die Hälfte der erforderlichen Salzsäure zugegeben ist. Für je 10 g übermangansaures Kalium sind 60—65 ccm Salzsäure von 1,17 spezifischem Gewicht erforderlich; dieselben können 11,2 g Chlor liefern.

Das entwickelte Chlorgas wird durch eine erste Waschflasche mit wenig Wasser und eine zweite mit konzentrierter Schwefelsäure geleitet. Von da geht das Gas in ein 40 cm langes und 15—17 mm weites Verbrennungsrohr, welches in einem kleinen Verbrennungsofen erhitzt wird und mit 55—60 g vorher gut getrocknetem Aluminiumgrieß beschickt ist. Um

das Aluminium am Herausfallen zu hindern, kann man einen **ganz losen** Pfropf von Asbest in das Rohr geben. Das dampfförmig austretende Aluminiumchlorid wird in einem diametral mit zwei Tubulaturen versehenen Kolben verdichtet, der mit etwas Asbestpapier auf das Verbrennungsrohr gedichtet ist. (Ein Kork würde bei der hohen Temperatur verkohlen.) An Stelle des Kolbens kann man auch ein etwa 60 mm weites und 30 cm langes Glasrohr anwenden, welches nach der einen Seite zu verjüngt ist, um es bequem an das Rohr anschließen zu können (auch Zylinder, Lampenzylinder können verwandt werden). Der Inhalt des Rezipienten soll zirka 800—900 ccm betragen.

Man beginnt damit das mit Aluminium beschickte Rohr langsam anzuwärmen, und sobald es auf dunkle Rotglut gekommen ist, läßt man das Chlor zuströmen und reguliert dann die Temperatur derart, daß das Aluminium nicht zusammenschmilzt. Es wird durch die Verbrennung des Aluminium im Chlorgas schon eine bedeutende Menge Wärme entwickelt. Das in den Rezipienten ragende Ende des Rohres ist jedoch stets so warm zu halten, daß sich daselbst kein Aluminiumchlorid verdichten kann, sondern bis in die Vorlage hineinsublimiert.

Ist die Reaktion, welche für die angegebenen Mengen etwa $2^1/_2$—3 Stunden erfordert, beendet, so unterbricht man die Verbindung mit dem Chlorentwickler und läßt langsam erkalten. Der größte Teil des Aluminiumchlorids läßt sich direkt in eine weithalsige, gut getrocknete und zuvor tarierte Pulverflasche mit Glasstopfen ausschütten; das an den Wänden festhaftende wird mit einem gebogenen Draht vorsichtig abgelöst. Um wirklich einen luftdichten Verschluß des Pulverglases zu erzielen, fette man den Stopfen mit wenig Vaselin ein.

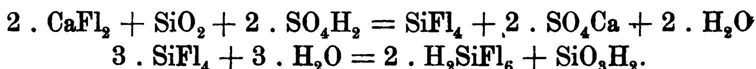
Eigenschaften:

Das Aluminiumchlorid bildet meist kristallinische Klumpen oder Krusten oder hexagonale Blättchen, welche durch etwas Eisenchlorid gelb gefärbt erscheinen. Ganz reines Chlorid ist weiß. An der Luft zieht das Aluminiumchlorid lebhaft Wasser

an, mit dem es sich rasch in Salzsäure und Tonerde zerlegt; es muß daher sofort nach der Darstellung in gut verschließbare trockene Gefäße gebracht werden. Wasser, auch Alkohol und Aether lösen es unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Kleinere Mengen sublimieren bei gewöhnlichem Drucke, ohne vorher zu schmelzen. Im Wasserstoffstrom kann man es ohne Zersetzung verdampfen. Die Dampfdichte entspricht der Formel Al_2Cl_6 bis etwa 432°; bei 750° bis 1280° (unter Bedingungen, bei denen keine Zersetzung eintritt) der Formel $AlCl_3$. Bei etwa 700° tritt Zersetzung unter Chlorentwicklung ein.

Nr. 36. **Kieselfluorkalium.** K_2Fl_6Si. Kaliumsilicofluorür.

Durch Neutralisation der Kieselfluorwasserstoffsäure mit Kalilauge entsteht ein irisierender Niederschlag des Kaliumsalzes. Die Kieselfluorwasserstoffsäure bildet sich beim Einleiten von Siliciumtetrafluorid in Wasser unter Abscheidung von Kieselsäure. Das Fluorid wird durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Fluorcalcium und Kieselsäure dargestellt.



$$2 \,.\, CaFl_2 + SiO_2 + 2 \,.\, SO_4H_2 = SiFl_4 + 2 \,.\, SO_4Ca + 2 \,.\, H_2O$$
$$3 \,.\, SiFl_4 + 3 \,.\, H_2O = 2 \,.\, H_2SiFl_6 + SiO_3H_2.$$

Darstellung:

100 g gemahlener Flussspat,
40 g Kieselsäure (gepulverter Quarz oder Infusorienerde)[1],
500 ccm konzentrierte ordinäre Schwefelsäure.

100 g feinst gepulverter Flußspat werden in einem Mörser mit 40 g geschlemmtem Quarzpulver gut gemischt und dann in einer Schale oder einem Eisentiegel scharf getrocknet. Man füllt das Gemisch noch warm in einen tubulierten Tonkrug[2]),

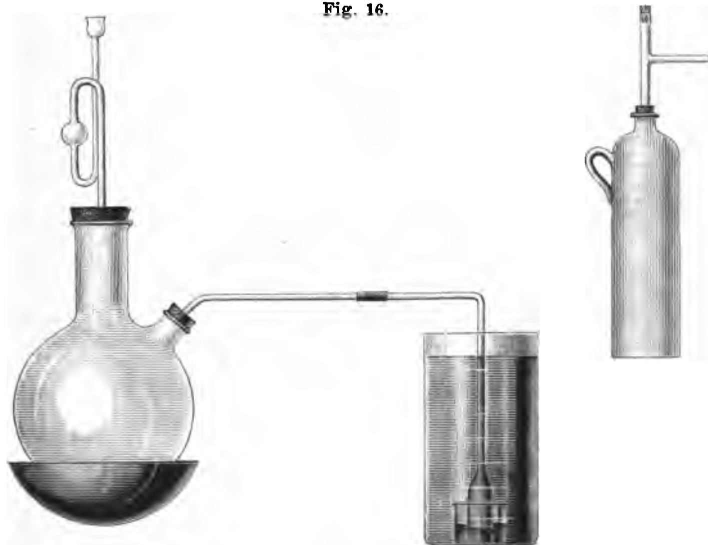
---

[1]) Die bei der Zersetzung des Siliciumtetrafluorids entstehende Kieselsäure wird zweckmäßig gesammelt, getrocknet und bei späteren Darstellungen wieder verwandt.

[2]) Vergleiche S. 26. Tongefäße sind den Glaskolben entschieden vorzuziehen, da letztere durch die Flußsäure angegriffen zu leicht zerstört werden.

oder eine Tonflasche von zirka einem Liter Inhalt, wie sie für Mineralwässer im Gebrauch sind. Man versieht den Krug mit einem Sicherheitsrohr und einem gebogenen Gasableitungsrohr, welches durch ein kurzes Stück Kautschukrohr mit einem rechtwinklig gebogenen Glasrohr verbunden wird. An letzteres wird unten ein etwa 2 cm weites und 3—4 cm langes

Fig. 16.



Apparat zur Darstellung von Kieselfluorwasserstoffsäure.

Glasrohr angeschmolzen, welches in ein auf dem Boden eines Zylinders oder großen Becherglases von 1 ½—2 Liter Inhalt stehendes, mit Quecksilber gefülltes Näpfchen taucht, um Verstopfen des Zuleitungsrohres durch ausgeschiedene Kieselsäure zu verhüten. Der Tonkrug sowie die Gasleitungsröhren sind vorher gut auszutrocknen.

Ist der Apparat soweit zusammengebaut, so gebe man durch das Sicherheitsrohr einen Teil der Schwefelsäure, erwärme gelinde und gieße in den Zylinder destilliertes Wasser ein. Sobald die Luft aus dem Apparat verdrängt ist, überzieht sich jede durch das Quecksilber aufsteigende Blase, sobald sie mit dem Wasser in Berührung kommt, mit einer

weißen Haut von Kieselsäure und wird meist absorbiert, bevor sie zur Wasseroberfläche emporgestiegen ist. Von Zeit zu Zeit, wenn der Gasstrom nachläßt, wird Schwefelsäure durch das Sicherheitsrohr nachgegeben. Sammelt sich im Zylinder zu viel Kieselsäure an, so daß die Masse breiig wird, so schöpft man einen Teil mit einer kleinen Porzellankelle oder einem Bechergläschen heraus, filtriert und gibt das Filtrat zurück.

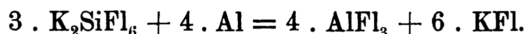
Ist alle Schwefelsäure eingetragen und entwickelt sich auch bei etwas stärkerem Erwärmen kein Gas mehr, so wird das Einleitungsrohr herausgezogen und die Kieselsäure an der Pumpe durch einen mit einem Leinenstückchen versehenen Porzellanfilter abgesaugt und mit wenig destilliertem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat, welches meist noch etwas trübe ist, wird nochmals durch ein Faltenfilter gegeben und dann mit Kalilauge genau neutralisiert. Zweckmäßig reserviert man einen Teil des Filtrates, um bei etwaigem Alkalischwerden abhelfen zu können. Ein Eindampfen der Lösung der freien Kieselfluorwasserstoffsäure vor dem Neutralisieren ist nicht angebracht, da dabei eine Zersetzung stattfindet.

Es bildet sich ein farbloser irisierender Niederschlag, der sich nach einiger Zeit zu Boden setzt. Man warte ruhig diesen Punkt ab, dekantiere soweit wie möglich und gebe dann den Niederschlag auf ein Filter. Nach gutem Abtropfen wird mit sehr wenig Wasser gewaschen und in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade getrocknet.

Das Kalisalz der Säure ist in Wasser wenig löslich; bei kaltem Wasser 1 Teil in 790 Teilen Wasser.

Nr. 37. **Kristallisiertes Silicium.** Si.

Das Kaliumsilicofluorür wird bei Rotglut durch metallisches Aluminium zersetzt unter Bildung von Aluminium- und Kaliumfluorid. Bei einem Ueberschuß an Aluminium löst sich das abgeschiedene Silicium im flüssigen Aluminium auf und schießt beim Erkalten daraus in Kristallen an.



$$3 . K_2SiFl_6 + 4 . Al = 4 . AlFl_3 + 6 . KFl.$$

Darstellung:

75 g Kieselfluorkalium,
30 g Aluminium in Griesform.

Man mischt in einer Reibschale 75 g Kieselfluorkalium innigst mit 30 g Aluminium, gibt die Mischung in einen hessischen Tiegel und überschichtet noch mit etwas Aluminium. In einem Rößlerschen Ofen wird zum Schmelzen gebracht und während 25—30 Minuten in ruhigem Fluß unterhalten. Dann läßt man im Ofen erkalten, zerschlägt den Tiegel und findet einen größeren Regulus nebst kleineren Kugeln von grauem Aussehen. Auf der Oberfläche des Regulus zeigen sich meist Siliciumkristalle in Form sechsseitiger Tafeln.

Um die Siliciumkristalle zu isoliren, behandelt man den Regulus in einem Becherglase mit roher Salzsäure, welche das Aluminium löst, aber das Silicium unangegriffen läßt. Ist alles Aluminium gelöst und keine Wasserstoffentwicklung mehr vorhanden, so wäscht man durch Dekantieren mit Wasser und behandelt das Silicium, um es von der bei Zersetzung des Siliciumaluminiums gebildeten Kieselsäure zu befreien, mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure. Nach nochmaligem Waschen mit Wasser werden die Kristalle auf einem Filter gesammelt und mit etwas Alkohol und Aether getrocknet.

Eigenschaften:

Das so erhaltene kristallisierte Silicium ist graphitartig. Es kristallisiert in hexagonalen Blättchen, welche undurchsichtig sind und Metallglanz besitzen. Es ist dem Hochofengraphit ähnlich, aber stärker metallglänzend und mehr bleigrau. Es ist etwas härter als Glas und besitzt ein spezifisches Gewicht von 2,197.

Nr. 38. **Hydroxylaminchlorhydrat.** $NH_2 . OH . HCl$.

Das Hydroxylamin wurde im Jahre 1865 von W. Lossen[1]) entdeckt. Er erhielt es durch Reduktion des Salpetersäure-

[1]) W. Lossen, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 6. 220; ferner 160. 242; 161. 347.

äthyläthers mit Zinn und Salzsäure. Es bildet sich ferner durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf Stickoxyd.



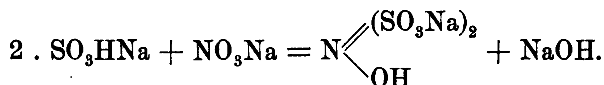
$$NO + 3 . H = NH_2 . OH.$$

Auch die Salpetersäure läßt sich durch naszierenden Wasserstoff, wie er beispielsweise bei der Elektrolyse auftritt, zu Hydroxylamin reduzieren. Durch Zersetzung des Knallquecksilbers durch kalte, konzentrierte Salzsäure bekommt man direkt das Chlorhydrat, durch Erhitzen des hydroxylamindisulfonsauren Kaliums oder Natriums mit Wasser wird das schwefelsaure Salz erhalten. Auf letzterer Reaktion basieren die Darstellungsmethoden von Raschig[1]) und diejenige von Divers und Haga[2]), welche Methoden jedoch beide lange Zeit für die Darstellung erfordern.

Die nachstehende Vorschrift vermeidet die Nachteile der beiden angeführten Methoden und ermöglicht ein rasches Arbeiten mit guten Ausbeuten.

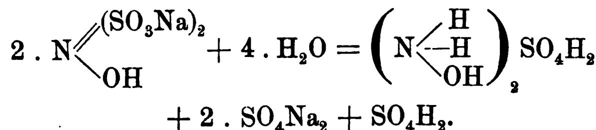
Die Darstellung zerfällt in drei Phasen:

1. Bildung des hydroxylamindisulfonsauren Natriums durch Einwirkung von Natriumbisulfit auf Natriumnitrit.



$$2 . SO_3HNa + NO_3Na = N\begin{matrix}\diagup (SO_3Na)_2 \\ \diagdown OH\end{matrix} + NaOH.$$

2. Zersetzung des hydroxylamindisulfonsauren Natriums durch Wasser in Hydroxylaminsulfat, Natriumsulfat und freie Schwefelsäure.



$$2 . N\begin{matrix}\diagup (SO_3Na)_2 \\ \diagdown OH\end{matrix} + 4 . H_2O = \left(N\begin{matrix}\diagup H \\ - H \\ \diagdown OH\end{matrix}\right)_2 SO_4H_2$$

$$+ 2 . SO_4Na_2 + SO_4H_2.$$

3. Ueberführung der Sulfate in Chloride durch Behandeln mit Chlorbaryum und Trennung der Chloride mit Alkohol.

---

[1]) L. Ann. 241. 161.

[2]) Journ. of chemical Society 1896 S. 1665.

Darstellung:

25 g Natriumnitrit[1]*, 50 ccm Wasser,*

38 g Natriumbisulfit (wasserfreies Salz), 80 ccm Wasser,

180 g Chlorbaryum, 250 ccm Wasser.

Für die Natriumbisulfitlösung kann man entweder 100 ccm der käuflichen, zirka 40prozentigen Lösung verwenden, oder, da der Titer derselben beim längeren Aufbewahren sich leicht vermindert, ist es vorzuziehen, eine frische Lösung zu bereiten, von der man den Gehalt genau kennt.

Man löst zu dem Zwecke 40,3 g Natriumkarbonat (wasserfreies Salz) oder 14,5 g Natronhydrat in 80 ccm Wasser und sättigt die Lösung mit schwefliger Säure. Um die genügende Sättigung zu erkennen, wiegt man das Gefäß samt Flüssigkeit und setzt das Einleiten fort, bis sich sein Gewicht um die zuvor berechnete Menge vermehrt hat, oder man leitet einfach so lange ein, bis die Lösung stark nach schwefliger Säure riecht.

Die zu der folgenden Reaktion verwandte Sulfitmenge ist so zu wählen, daß am Ende der Reaktion überschüssiges Sulfit vorhanden ist, weil unverwandeltes Natriumnitrit zerstörend auf das gebildete hydroxylamindisulfonsaure Kalium wirken würde.

25 g Natriumnitrit werden in 50 ccm Wasser gelöst, und die Lösung in ein Becherglas von 450—500 ccm Inhalt filtriert, welches zur Kühlung in eine größere mit Kältemischung gefüllte Schale (Kristallisationsgefäß) gesetzt wird. Die Sulfitlauge füllt man in einen unten fein ausgezogenen Bulkschen Trichter. Ist die Temperatur des Nitrites unter — 5° gesunken, so läßt man tropfenweise die Sulfitlauge zulaufen.

Zum guten Mischen verwendet man zweckmäßig einen, durch eine kleine Wasserturbine getriebenen Rührer, während man zur Kontrolle der Temperatur ein Thermometer, welches durch einen Kork geschoben, oben auf dem Rande des Becherglases befestigt ist. Der Zufluß der Sulfitlauge ist nun so zu

[1] Die angegebenen Mengen beziehen sich auf ganz reine Substanzen, sie sind jeweils auf die zu verwendenden Materialien umzurechnen. Das käufliche Natriumnitrit enthält meist zirka 95 Prozent.

regeln, daß die Temperatur nicht höher als — 4° steigt. Die Umsetzung ist dann eine fast quantitative. Durch die Reaktion des Sulfits auf das Nitrit wird stetig Wärme frei. Sollte also die Temperatur zu hoch werden, so ist der Zufluß des Sulfits zu verlangsamen, oder zeitweilig ganz zu unterbrechen.

Ist fast alles Sulfit eingetragen, so beginnt man gasförmige schweflige Säure, welche nach einer der früher beschriebenen Methoden entwickelt, oder einer Bombe entnommen werden kann, in langsamem Strome bis zur vollständigen Sättigung einzuleiten.

Während dieser Reaktionsphase wird das nach Gleichung 1 gebildete Molekül Natronhydrat in Sulfit übergeführt, welches seinerseits weiter auf noch vorhandenes Nitrit reagiert. Hierbei liegen zwei exothermische Prozesse vor, und ist deshalb für möglichst gute Kühlung zu sorgen und der Gasstrom nur langsam einzuleiten, damit die Temperatur stets auf dem angegebenen Punkte erhalten bleibt.

Gegen Ende der Sättigung mit schwefliger Säure beobachtet man mitunter ein Auftreten von braunen Dämpfen von salpetriger Säure. Es rührt dies her von einem Ueberschuß an Nitrit, oder von einem Mangel an Sulfit. Sollte der Fall eintreten, so ist mit dem Einleiten der schwefligen Säure fortzufahren, bis zur gänzlichen Zersetzung des überschüssigen Nitrites.

Nach vollendeter Sättigung [1]) gibt man das Reaktionsgemisch, welches zirka 200 ccm beträgt, in einen Zweiliterkolben, setzt 800 ccm destilliertes Wasser hinzu, mischt gut durch und setzt den Kolben zur allmählichen Erwärmung auf ein Wasserbad.

Während dieser Zeit bereitet man eine heiß gesättigte Lösung von 180 g Chlorbaryum [2]) in 250 ccm heißem Wasser. Nun werden der Inhalt des Kolbens, sowie auch die Chlorbaryumlösung zum Sieden erhitzt und letztere langsam in

---

[1]) Für die angegebenen Mengen erfordert das Eintragen des Sulfites und Sättigen mit SO_2 etwa 1½—2 Stunden.

[2]) An Stelle des Chlorbaryums kann auch die äquivalente Menge Chlorcalcium verwandt werden.

das im Sieden unterhaltene Reaktionsgemisch gegossen. Nach dem Eintragen unterhält man noch während einer Stunde im Sieden.

Nach Verlauf dieser Zeit läßt man den Niederschlag etwas absitzen, filtriert das Baryumsulfat noch heiß an der Pumpe ab und wäscht es gut mit heißem Wasser aus. Das Filtrat wird in einer geräumigen Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft.

Die trockene Salzmasse wird fein zerrieben und wiederholt mit je zirka 150—200 ccm heißem 95prozentigen Alkohol ausgekocht. Bei dieser Behandlung geht das gebildete Hydroxylaminchlorhydrat allein in Lösung. Aus den vereinigten alkoholischen Auszügen wird in einem Fraktionierkolben auf dem Wasserbade der Alkohol bis auf ein geringes Volumen abdestilliert. Beim Erkalten scheidet sich das Hydroxylaminchlorhydrat in Kristallen ab, welche abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen und zwischen Filterpapier getrocknet werden. Die mit dem Waschalkohol vereinigte Mutterlauge liefert nach weiterem Einengen noch eine zweite Kristallisation.

Ausbeute bis 20 g Hydroxylaminchlorhydrat, gleich 80 Prozent, berechnet auf die 25 g als Ausgangsmaterial dienenden Natriumnitrit.

Eigenschaften:

Das Hydroxylaminchlorhydrat kristallisiert aus Wasser in Blättern, aus Alkohol in nadelförmigen (monoklinen) Kristallen. In Wasser ist das Salz sehr löslich, etwas weniger löslich in Alkohol, jedoch selbst in absolutem Alkohol noch löslich, eine Eigenschaft, die zur Trennung desselben vom Chlorammonium benutzt werden kann. Es schmilzt bei 151^0 und zersetzt sich, stärker erhitzt, in Stickstoff, Salzsäure, Chlorammonium und Wasser.

Nr. 39. **Hydrazinsulfat.** $NH_2 . NH_2 . SO_4H_2$.

Das Hydrazin, eine Wasserstoffverbindung des Stickstoffs, läßt sich darstellen ausgehend vom Rhodanammonium, welches

durch Erhitzen auf 180—190° in Guanidinrhodanat umgewandelt wird. Letzterer Körper wird nitriert und gibt durch Reduktion das Amidoguanidin, welches durch Einwirkung von Natronlauge in Hydrazin, Ammoniak und Kohlensäure gespalten wird.

Nach v. Pechmann liefert Cyankalium mit Bisulfit ein Additionsprodukt, das saure aminomethandisulfonsaure Kalium, welches sich sehr günstig auf Hydrazinsulfat verarbeiten läßt.

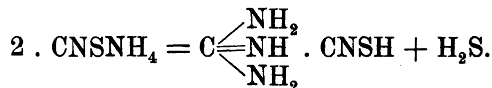
A.



Literatur: Delitzsch, Journ. prakt. Chem. 1874 [2] 9. 2. Volhard, Journ. prakt. Chem. 1874 [2] 9. 21; Thiele, Liebigs Ann. 1892. 270. 15.

100 g wohlgetrocknetes Rhodanammonium werden in einem 300 ccm fassenden Rundkolben 20 Stunden lang im Oelbade auf 180—190° erhitzt. Die Temperatur[1]) dieses Oelbades selbst beträgt 190—200°. Die entweichenden Gase, welche aus Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Schwefelkohlenstoff bestehen, werden durch ein 10—15 mm weites Glasrohr direkt in die Oeffnung eines gut ziehenden Abzuges geleitet.

Nach beendeter Reaktion besteht der Rückstand aus 73—73,5 g hellgrün gefärbtem, kristallinisch erstarrtem Rhodanguanidin, welches zur Darstellung des Nitroguanidins nicht weiter gereinigt zu werden braucht.



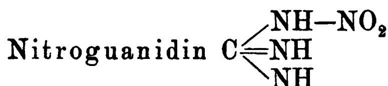
Durch weitere Zersetzung bildet sich auch Ammoniak und Schwefelkohlenstoff.

---

[1]) Da eine nachträgliche Reinigung des Rhondanguanidins wegen seiner außerordentlich großen Löslichkeit mit großen Verlusten verbunden ist, ist die sorgfältigste Regulierung der Temperatur von Wichtigkeit.

Eigenschaften:

Rhodanguanidin bildet große Blätter vom Schmelzpunkt 118°. Dieselben sind sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. 100 Teile Wasser lösen bei 0° 73 Teile, bei 15° 134,9 Teile



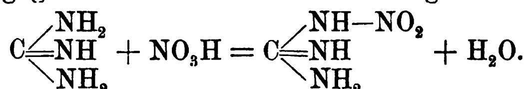
In eine Porzellankelle von zirka 500 ccm Inhalt werden 73 ccm 100prozentige konzentrierte Schwefelsäure gegeben und in diese 73 g Guanidinschmelze rasch eingetragen. Das Rhodanat geht unter sehr starker Erhitzung und stürmischer Gasentwicklung in Lösung. Da die entweichenden Gase sehr belästigen und alle Gegenstände, mit welchen sie in Berührung kommen, intensiv röten, zündet man sie am besten an. Zu der etwas abgekühlten Lösung, auf welcher Tropfen von geschmolzenem Schwefel schwimmen, setzt man 61 ccm rauchende Schwefelsäure von 10prozentigem Anhydridgehalt und läßt das Gemisch, vor Feuchtigkeit geschützt, in Eiswasser vollständig auf 0° abkühlen.

In diese sirupöse Lösung gibt man rasch unter Umrühren 49 ccm rauchende Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,5), wobei abermals starke Temperaturerhöhung eintritt. Sobald sich Gasbläschen auf der Oberfläche der Flüssigkeit zeigen, wird das Gemisch ohne Verzug in einen Liter Eiswasser gegossen. Sofort scheidet sich viel Nitroguanidin in asbestartigen Nädelchen ab, deren Menge beim Erkalten noch zunimmt. Die saure Mutterlauge enthält noch etwas Nitroguanidin, welches durch Neutralisation mit Soda auszufällen ist, doch ist seine Menge zu unbedeutend, um eine Gewinnung zu lohnen.

Durch Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle wird der Nitrokörper leicht rein erhalten. Es ist diese Reinigung durchaus anzuraten, da das reine Produkt bei der weiteren Verarbeitung bessere Ausbeuten ergibt.

Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 46—50 Prozent vom Gewicht der Rohschmelze und ist auch bei Anwendung reinen Rhodanats nicht größer.

Beim Eintragen des rhodanwasserstoffsauren Guanidins wird nur die Rhodanwasserstoffsäure zerstört, welche dabei zur Bildung gasförmiger Zersetzungsprodukte Veranlassung gibt. Gleichzeitig bildet sich Wasser, so daß man noch rauchende Schwefelsäure zusetzen muß, damit die nun folgende Nitrierung glatt verläuft nach der Gleichung:



$$C\begin{cases}NH_2\\NH\\NH_2\end{cases} + NO_3H = C\begin{cases}NH-NO_2\\NH\\NH_2\end{cases} + H_2O.$$

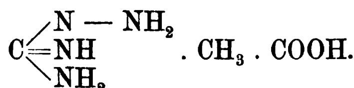
Wenn man das fertig gebildete Nitroguanidin nicht rechtzeitig durch Eingießen in Wasser abscheidet, so zersetzt sich die saure Lösung sehr bald unter heftigem Aufschäumen und Kohleabscheidung.

Eigenschaften:

Nitroguanidin kristallisiert aus heißem Wasser in asbestartigen Nädelchen, oder bei langsamer Abkühlung in langen, lichtbrechenden, dem Phtalsäureanhydrid ähnlichen Prismen. Bei 230° schmilzt es unter Entwicklung von Ammoniak. In Alkalien ist das Nitroguanidin in der Kälte unter Wärmeabsorption löslich und wird durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Beim Erwärmen der Lösung tritt eine sehr lebhafte Entwicklung von Stickoxydul und Ammoniak ein. Nitroguanidin löst sich auch in konzentrierten Säuren unter Wärmeentwicklung auf und wird durch Wasser aus diesen Lösungen gefällt. In kaltem Wasser und anderen indifferenten Lösungsmitteln ist der Nitrokörper schwer löslich.

Behandle 0,1 g Nitroguanidin mit 5 ccm verdünnter Natronlauge und 0,1 g Zinkstaub und füge hiezu einige Tropfen einer Eisenvitriollösung. Es entsteht eine prachtvolle Rotfärbung.

Amidoguanidinacetat.



$$C\begin{cases}N-NH_2\\NH\\NH_2\end{cases} . CH_3 . COOH.$$

20,8 g durch Umkristallisieren gereinigtes Nitroguanidin werden mit 70 g Zinkstaub und so viel Wasser und Eis vermischt, daß ein dicker Brei entsteht. In diesen trägt man

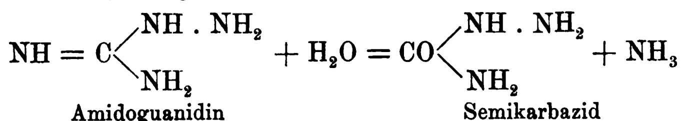
unter Umrühren 12,4 g käuflichen Eisessig, der zuvor mit etwa einem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, ein, und sorgt durch reichliches Zugeben von Eis, daß die Temperatur währenddessen 0° nicht überschreitet. Wenn alle Essigsäure eingetragen ist, was in 2—3 Minuten geschehen sein kann, läßt man die Temperatur freiwillig langsam auf 40° steigen. Die Flüssigkeit wird dabei dick und nimmt eine gelbe Farbe an. Man erhält bei 40° bis 50°, bis eine Probe mit Eisenoxydulsalz und Natronhydrat keine Rotfärbung mehr zeigt. Zum Schluß tritt gewöhnlich eine Gasentwicklung ein und es steigt ein großblasiger Schaum an die Oberfläche.

Man verdünnt mit etwas Wasser und filtriert, um die Lösung direkt auf Hydrazinsulfat weiter zu verarbeiten.

Hydrazinsulfat. $NH_2 - NH_2 . SO_4H_2$.

Die aus 20,8 g Nitroguanidin erhaltene Lösung von Amidoguanidinacetat wird auf 120 ccm eingedampft, mit 50 ccm einer Lösung von Aetznatron versetzt, welche 26 g Natriumhydroxyd enthält und in einem Kolben am Rückflußkühler 8—10 Stunden gekocht. Um das sonst eintretende heftige Stoßen zu vermeiden, bettet man den Kolben in Eisenfeile ein. Durch den Kühler entweicht ein Strom von Ammoniak ohne eine Spur Hydrazin. Die erkaltete Flüssigkeit wird von dem ausgeschiedenen Natriumkarbonat abgegossen und mit 26 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Bereits in der Hitze fällt reichlich Hydrazinsulfat aus, dessen Menge sich beim Erkalten noch vermehrt. Nach einmaligem Umkristallisieren ist das Salz rein. Die Ausbeute beträgt nach Thiele gegen 90 Prozent vom Gewicht des angewandten Nitroguanidins.

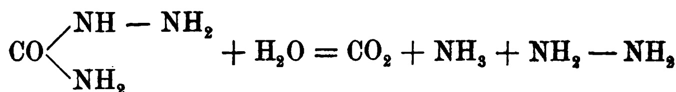
Die Spaltung des Amidoguanidins erfolgt in zwei Phasen:



$$NH = C\begin{cases} NH . NH_2 \\ NH_2 \end{cases} + H_2O = CO\begin{cases} NH . NH_2 \\ NH_2 \end{cases} + NH_3$$

Amidoguanidin Semikarbazid

Das Zwischenprodukt Semikarbazid zerfällt nach folgender Gleichung:



$$CO\begin{matrix} / NH - NH_2 \\ \backslash NH_2 \end{matrix} + H_2O = CO_2 + NH_3 + NH_2 - NH_2$$

Eigenschaften:

Hydrazinsulfat kristallisiert wasserfrei in dicken, glasglänzenden, optisch zweiachsigen Tafeln oder langen, dünnen Prismen, welche in kaltem Wasser schwer, in heißem ziemlich leicht löslich sind. Dieselben sind unlöslich in Alkohol. 100 Teile Wasser von 22° lösen 3,055 Teile Hydrazinsulfat. Spezifisches Gewicht 1,378. Hydrazinsulfat schmilzt bei 254° unter Gasentwicklung. Im Reagenzrohr über der Flamme erhitzt, schmilzt es unter explosionsartiger Gasentwicklung und zerfällt durch weiteres Erhitzen in schwefligsaures Ammonium, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und große Mengen von Schwefel. Hydrazinsulfat reduziert Fehlingsche Lösung. Bei der Destillation mit Kalilauge bildet sich Hydrazinhydrat.

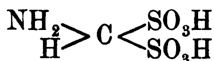
Hydrazin verbindet sich sehr leicht mit Aldehyden und Ketonen zu den meist schwer löslichen Verbindungen, die als Azine bezeichnet werden.

B.

Das nach den folgenden Angaben aus Bisulfit und Cyankalium gewonnene saure aminomethandisulfonsaure Kalium geht beim Behandeln mit Natriumnitrit in diazomethandisulfonsaures Kalium über, welches beim Behandeln mit Sulfit zu einem Derivate des Hydrazins reduziert wird. Aus letzterem läßt sich durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure das Hydrazinsulfat gewinnen.

Literatur: H. von Pechmann u. Ph. Mauk, B. 28. III. S. 2374.

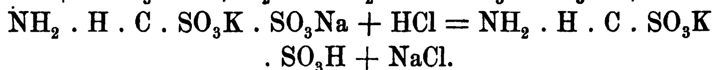
Saures aminomethandisulfonsaures Kalium.



$$\begin{matrix} NH_2 \\ H \end{matrix} > C < \begin{matrix} SO_3H \\ SO_3H \end{matrix}$$



$$KCN + 2 . SO_3HNa + H_2O = NH_2 . H . C . SO_3K . SO_3Na + NaOH.$$



$$NH_2 . H . C . SO_3K . SO_3Na + HCl = NH_2 . H . C . SO_3K . SO_3H + NaCl.$$

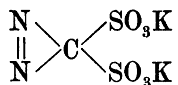
Darstellung:

50 g Cyankalium (99%),
350 g Natriumbisulfitlauge (40%),
90 ccm Wasser,
80 ccm reine konzentrierte Salzsäure.

50 g Cyankalium (99prozentig) werden gröblich zerstoßen und in 350 g Natriumbisulfitlauge, welche mit 90 ccm destilliertem Wasser verdünnt wurde, eingetragen. Nachdem man das Cyankalium durch Umschütteln in Lösung gebracht hat, erwärmt man im Abzuge auf einem Wasserbade, wobei die anfangs saure Flüssigkeit nach zirka einer halben Stunde alkalische Reaktion annimmt (Bildung von Natronhydrat, siehe Gleichung). Nun säuert man vorsichtig mit Salzsäure[1]) an, erwärmt wieder und wiederholt diese Behandlung so lange, bis die Flüssigkeit sauer bleibt. Die Operation nimmt 1 1/2 bis 2 Stunden in Anspruch. Zu dem erkalteten Reaktionsgemisch gibt man unter Umrühren 80 ccm reine konzentrierte Salzsäure, wodurch sich das schwerlösliche saure Sulfosalz abscheidet. Nach einigen Stunden saugt man an der Pumpe ab und deckt zwei- bis dreimal mit wenig Wasser.

Ausbeute zirka 70 g. Bei Verwendung der entsprechenden Menge von Kaliumbisulfit wird die Ausbeute etwas höher.

Diazomethandisulfonsaures Kalium.



Darstellung:

46 g saures aminomethandisulfonsaures Kalium,
68 ccm Wasser,
15 g einer 66prozentigen Kaliumnitritlösung.

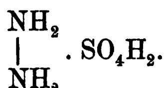
46 g saures aminomethandisulfonsaures Kalium werden mit 68 ccm Wasser zu einem homogenen Brei verrührt und dann 15 g einer 66prozentigen Kaliumnitritlösung auf einmal hinzugegeben. Beim Umrühren geht das Salz nach und nach in Lösung, wobei die Temperatur langsam auf 40—45° steigt.

[1]) Vorsicht wegen etwa entweichendem Cyanwasserstoff.

Es resultiert eine schwach mussierende, orangegelbe Flüssigkeit, welche ohne Verzug mit etwas Kalilauge alkalisch gemacht und abgekühlt wird. Sie erstarrt zu einem orangegelben Kristallbrei des Diazosalzes, welches an der Pumpe abgesaugt wird.

Ausbeute zirka 36 g Diazosalz.

Hydrazinsulfat.



$$\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{matrix} . SO_4H_2.$$

Darstellung:

30 g diazomethandisulfonsaures Kalium,
30 g Natriumbisulfitlauge (40%),
5—7 g Natriumkarbonat,
15 ccm Wasser,
150 ccm verdünnter 20prozentiger Schwefelsäure.

30 g fein zerriebenes diazomethandisulfonsaures Kalium werden in eine Lösung von Natriumsulfit eingetragen, welche erhalten wurde durch Neutralisieren von 30 g Natriumbisulfitlauge (40prozentig) mit 5—7 g in 15 ccm Wasser gelöstem Natriumkarbonat. Die Lösung soll alkalisch reagieren. Beim gelinden Erwärmen entfärbt sich die Masse, ein Zeichen dafür, daß sämtliche Diazoverbindung durch Reduktion in ein Derivat des Hydrazins übergegangen ist. Nun gibt man 150 ccm verdünnter 20prozentiger Schwefelsäure hinzu, erhitzt zum Sieden und kocht so lange, bis keine schweflige Säure mehr entweicht. Aus der heiß filtrierten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Hydrazinsulfat ab. Die etwas eingeengte Mutterlauge liefert eine zweite Kristallisation.

Rohausbeute zirka 13 g Hydrazinsulfat, das von beigemengten Kalium- oder Natriumsalzen durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt werden kann.

Nr. 40. **Kohlenstofffreie Metalle.**

Werden Metalloxyde mittels Kohlenstoff zu Metallen reduziert, so resultiert, auch bei Anwendung eines Ueberschusses an Oxyd des zu reduzierenden Metalles, immer ein mehr oder weniger kohlenstoff- beziehungsweise karbidhaltiges Metall.

Schon früh, bald nach Entdeckung eines technisch brauchbaren Verfahrens zur Darstellung von Aluminium, wurde von verschiedenen Seiten versucht, dieses Metall zu Reduktionszwecken zu verwenden. Die ersten Versuche jedoch wurden in der Weise ausgeführt, daß die zu reduzierenden Oxyde, mit Aluminium gemischt, in einem Tiegel bis zur Reaktionstemperatur von außen erhitzt wurden. Dabei trat in vielen Fällen eine plötzliche und äußerst heftige Reaktion ein, welche Tiegel und Ofen zertrümmern konnte.

Goldschmidt[1]) hat nun gezeigt, daß es genügt, die Reaktionstemperatur des Gemisches nur an einer Stelle der Masse hervorzurufen, und daß dann infolge der dabei frei werdenden Reaktionswärme die Reaktion ohne weitere Wärmezufuhr von außen zu Ende geht.

Dadurch war der Prozeß aus einem Wärme verbrauchenden in einen Wärme erzeugenden umgewandelt, und die Reaktion kann nun in einem beliebigen feuerfesten Tiegel, dessen Wände zweckmäßig mit Magnesia, Tonerde, oder dem zu reduzierenden Oxyd bekleidet sind, ausgeführt werden.

Das Aluminium ist somit gewissermaßen der Wärmespeicher im Innern des Gemisches, und gestattet in kurzer Zeit eine sehr große Wärmemenge in einem kleinen Raume in Freiheit zu setzen.

Um die erforderliche Temperatur an einer Stelle der Masse hervorzubringen und die Reaktion daselbst einzuleiten, bedient man sich eines Stückchens Magnesiumbandes, oder bei Gemischen, deren Entzündungstemperaturen höher liegen, erreicht man dies sicherer durch Zwischenschaltung einer Mischung

[1]) Zeitschrift für Elektrochemie 1897/98, 21; 1899, 3. Gieb. Ann. 1898, 301, S. 19.

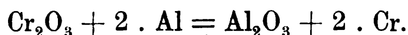
(Entzündungsgemisch) von Aluminium mit einem leicht Sauerstoff abgebenden Körper, als Oxyd, Superoxyd etc. Das Magnesiumband läßt sich alsdann leicht mit einem Zündholz entflammen. Das Entzündungsgemisch läßt sich auch direkt mit einem Streichholz — am besten sogenanntes Sturmstreichholz — entzünden.

Eine große Anzahl von Metallen kann nach diesem Verfahren kohlenstofffrei dargestellt werden, darunter auch die sonst nur äußerst schwer schmelzbaren. Die Temperatur im Tiegel erreicht schätzungsweise 3000° und darüber.

Auch Metalllegierungen lassen sich auf diese Weise gewinnen, bei Anwendung eines Gemisches der betreffenden Oxyde mit Aluminium, wie zum Beispiel das Ferrobor, Ferrotitan etc.

Die bei der Metalldarstellung entstehende Schlacke bietet gleichfalls manches Interessante. Sie besteht, falls nur Oxyde zur Reduktion verwendet wurden, aus geschmolzener, kristallisierter Tonerde, welche jedoch vollkommen wasserfrei ist, während der natürlich vorhandene Korund etwas wasserhaltig ist. Ihre Härte ist größer als die des natürlichen Korunds. Bei manchen Metallen ist die Schlacke durch etwas Metalloxyd gefärbt, beim Nickel zum Beispiel schön blau, beim Chrom rot. Bei letzterer Darstellung, wenn dieselbe in größerem Maßstabe ausgeführt wird, findet man nicht selten in Hohlräumen der Schlacke wohlausgebildete Kristalle, welche demnach künstliche Rubine sind.

Die Mengenverhältnisse der Mischung werden im allgemeinen nach den theoretischen Verhältnissen gewählt, zum Beispiel bei der Darstellung von Chrom nach der Gleichung:



$$Cr_2O_3 + 2 \,.\, Al = Al_2O_3 + 2 \,.\, Cr.$$

Da das käufliche metallische Aluminium nie 100prozentig ist, so ergibt sich aus dieser Berechnungsweise schon von selbst ein genügender Ueberschuß an Oxyd, um ein aluminiumfreies Metall zu erzielen.

Bei solchen Metalldarstellungen, wo das Metall mehrere Oxydstufen besitzt, ist es nicht gleichgültig, welches Oxyd

man zur Darstellung des Metalles anwendet; so ergibt zum Beispiel das Mangansuperoxyd eine viel heftigere Reaktion als Manganoxyduloxyd oder gar Manganoxydul. Durch die richtige Wahl des Oxydes, beziehungsweise durch Anwendung eines Gemisches mehrerer Oxyde desselben Metalles nebeneinander, hat man außer der Verwendung eines mehr oder minder großen Oxydüberschusses es völlig in der Hand, die gewünschte Intensität der Umsetzung erzielen zu können.

Als fein verteiltes Aluminium kann man entweder die sogenannte Aluminiumbronze (wie sie zum Bronzieren verwandt wird) verwenden, oder speziell zu diesem Zwecke hergestellten feinsten Aluminiumgries.

Metalldarstellungen nach dieser Methode in ganz kleinem Maßstabe gehen nicht sehr gut, oder nur unvollständig, da die Abkühlung dabei eine verhältnismäßig zu große ist. Gute Metallabscheidungen werden erst erhalten, wenn man beträchtliche Mengen (ein bis mehrere Kilogramm) verwendet. Jedoch auch die Minimalmengen sind verschiedene für verschiedene Metalle. So lassen sich Nickel, Kobalt oder Mangan schon mit kleineren Mengen, unter Absonderung eines Regulus, ganz gut darstellen, während für Chrom eine sehr viel größere Menge unbedingt erforderlich ist.

A. Nickel.

Darstellung:

50—75 g käufliche Nickeloxyd-Aluminiummischung[1],
Entzündungsgemisch,
eine Zündkirsche.

In einem etwa 10 cm hohen Tiegel Nr. 1 werden 50 bis 75 g Nickeloxyd-Aluminiummischung gegeben, dieselben mit Entzündungsgemisch[2]) gut und gleichmäßig überschichtet und

---

[1]) Die fertig bereiteten Mischungen — besonders für Demonstrationszwecke bereitet —, sowie Entzündungsgemisch, Zündkirschen und Tiegel sind vom Alleinvertreter Max Kaehler & Martini in Berlin W., Wilhelmstraße Nr. 50 zu beziehen. (Der Preis für einen Versuch beträgt nicht mehr als zirka 50 Pfennig.)

[2]) Es ist das ein Gemenge von Baryumsuperoxyd mit Aluminium, ebenso wie die Zündkirschen.

dann in die Mitte eine Zündkirsche leicht eingedrückt, so daß ihr Magnesiumband nach oben ragt. In dem so vorbereiteten Tiegel wird das Magnesiumband mit einem Zündholz oder einem Bunsenbrenner entzündet. Die ganze Masse kommt in sehr lebhaftes Glühen und es tritt Schmelzung ein.

Nach dem Erkalten des Tiegels findet man beim Zerschlagen der vorsichtig aus dem Tiegel herausgelösten Reaktionsmasse einen Regulus nebst kleineren Kügelchen von reinem Nickel.

B. Mangan.

Darstellung:

75—100 g Manganoxyd-Aluminiummischung,
Entzündungsgemisch,
eine Zündkirsche.

Der Versuch gestaltet sich ganz so, wie beim Nickel beschrieben wurde. Wünscht man eine größere Menge von Metall abzuscheiden, so verwendet man einen entsprechend größeren Tiegel, leitet die Reaktion wie oben beschrieben mit etwa 100 g ein und gibt dann auf die weißglühende Masse portionsweise von der Manganoxyd-Aluminiummischung in den Tiegel. In dieser Weise lassen sich, wenn die Reaktion einmal eingeleitet ist, beliebig große Mengen von Metall reduzieren. Da bei Abscheidung größerer Mengen Mangan sich etwas Rauch entwickelt, ist das Experiment füglich unter einem Abzuge vorzunehmen.

Das so gewonnene Manganmetall ist an der Luft vollständig beständig und zeigt wie das Wismut häufig sehr schöne Anlauffarben. Es zerfällt nicht wie das auf andere Weise erhaltene karbidhaltige Metall durch Einwirkung der Luftfeuchtigkeit zu Pulver.

Tabellen.

Die ein- bis fünffachen Atomgewichte der häufig gebrauchten Elemente bezogen auf Sauerstoff = 16, nebst ihren Logarithmen.

		1.	2.	3.	4.	5.	Logarithmen
		0,00000	,30103	,47712	,60206	,69897	
Aluminium	Al.	27,1	54,2	81,3	108,4	135,5	1,43297
Antimon	Sb.	120,2	240,4	360,6	480,8	601,0	2,07918
Arsen	As.	75	150	225	300	375	1,87506
Baryum	Ba.	137,4	274,8	412,2	549,6	687	2,13799
Blei	Pb	206,9	413,8	620,7	827,6	1034,5	2,31576
Brom	Br.	79,96	159,92	239,88	319,84	399,8	1,90287
Calcium	Ca.	40,1	80,2	120,3	160,4	200,5	1,60314
Chlor	Cl.	35,45	70,9	106,35	141,8	177,25	1,54962
Chrom	Cr.	52,1	104,2	156,3	208,4	260,5	1,71684
Eisen	Fe.	55,9	111,8	167,7	223,6	279,5	1,74741
Fluor	F.	19	38	57	76	95	1,27875
Jod	J.	126,85	253,7	380,55	507,4	634,25	2,10329
Kalium	K.	39,15	78,3	117,45	156,6	195,75	1,59273
Kohlenstoff	C.	12	24	36	48	60	1,07918
Kupfer	Cu.	63,6	127,2	190,8	254,4	318	1,80346
Mangan	Mn.	55	110	165	220	275	1,74036
Natrium	Na.	23,05	46,1	69,15	92,2	115,25	1,36267
Phosphor	P.	31	62	93	124	155	1,49136
Platin	Pt.	194,8	389,6	584,4	779,2	974	2,28956
Sauerstoff	O.	16	32	48	64	80	1,20412
Schwefel	S.	32,06	64,12	96,18	128,24	160,3	1,50596
Silber	Ag	107,93	215,86	323,79	431,72	539,65	2,03314
Silicium	Si.	28,4	56,8	85,2	113,6	142	1,45332
Stickstoff	N.	14,04	28,08	42,12	56,16	70,2	1,14737
Wasserstoff	H.	1,008	2,016	3,024	4,032	5,040	0,00346

Volumgewichte und Gehalt von Ammoniaklösungen bei 15°

nach Lunge und Wiernik

Spez. Gew. bei 15°	Proz. NH_3	1 Liter enthält NH_3 g	Spez. Gew. bei 15°	Proz. NH_3	1 Liter enthält NH_3 g
1,000	0,00	0,0	0,940	15,63	146,9
0,998	0,45	4,5	0,938	16,22	152,1
0,996	0,91	9,1	0,936	16,82	157,4
0,994	1,37	13,6	0,934	17,42	162,7
0,992	1,84	18,2	0,932	18,03	168,1
0,990	2,31	22,9	0,930	18,64	173,4
0,988	2,80	27,7	0,928	19,25	178,6
0,986	3,30	32,5	0,926	19,87	184,2
0,984	3,80	37,4	0,924	20,49	189,3
0,982	4,30	42,2	0,922	21,12	194,7
0,980	4,80	47,0	0,920	21,75	200,1
0,978	5,30	51,8	0,918	22,39	205,6
0,976	5,80	56,6	0,916	23,03	210,9
0,974	6,30	61,4	0,914	23,68	216,3
0,972	6,80	66,1	0,912	24,33	221,9
0,970	7,31	70,9	0,910	24,99	227,4
0,968	7,82	75,7	0,908	25,65	232,9
0,966	8,33	80,5	0,906	26,31	238,3
0,964	8,84	85,2	0,904	26,98	243,9
0,962	9,35	89,9	0,902	27,65	249,4
0,960	9,91	95,1	0,900	28,33	255,0
0,958	10,47	100,3	0,898	29,01	260,5
0,956	11,03	105,4	0,896	29,69	266,0
0,954	11,60	110,7	0,894	30,37	271,5
0,952	12,17	115,9	0,892	31,05	277,0
0,950	12,74	121,0	0,890	31,75	282,6
0,948	13,31	126,2	0,888	32,50	288,6
0,946	13,88	131,3	0,886	33,25	294,6
0,944	14,46	136,5	0,884	34,10	301,4
0,942	15,04	141,7	0,882	34,95	308,3

Volumgewichte und Gehalt von Salpetersäuren

(bezogen auf Wasser von 4°) nach **Lunge**

Volumgewicht bei $\frac{15^0}{4^0}$	100 Gewichtsteile enthalten		1 Liter enthält kg		Volumgewicht bei $\frac{15^0}{4^0}$	100 Gewichtsteile enthalten		1 Liter enthält kg	
	N_2O_5	HNO_3	N_2O_5	HNO_3		N_2O_5	HNO_3	N_2O_5	HNO_3
1,030	4,71	5,50	0,049	0,057	1,270	36,75	42,87	0,467	0,544
1,040	6,22	7,26	0,064	0,075	1,280	38,07	44,41	0,487	0,568
1,050	7,71	8,99	0,081	0,094	1,290	39,39	45,95	0,508	0,593
1,060	9,15	10,68	0,097	0,113	1,300	40,71	47,49	0,529	0,617
1,070	10,57	12,33	0,113	0,132	1,310	42,06	49,07	0,551	0,643
1,080	11,96	13,95	0,129	0,151	1,320	43,47	50,71	0,573	0,669
1,090	13,31	15,53	0,145	0,169	1,330	44,89	52,37	0,597	0,697
1,100	14,67	17,11	0,161	0,188	1,340	46,35	54,07	0,621	0,725
1,110	16,00	18,67	0,177	0,207	1,350	47,82	55,79	0,645	0,753
1,120	17,34	20,23	0,195	0,227	1,360	49,35	57,57	0,671	0,783
1,130	18,66	21,77	0,211	0,246	1,370	50,91	59,39	0,698	0,814
1,140	19,98	23,31	0,228	0,266	1,380	52,52	61,27	0,725	0,846
1,150	21,29	24,84	0,245	0,286	1,390	54,20	63,23	0,753	0,879
1,160	22,60	26,36	0,262	0,306	1,400	55,97	65,30	0,783	0,914
1,170	23,90	27,88	0,279	0,326	1,410	57,86	67,50	0,816	0,952
1,180	25,18	29,38	0,297	0,347	1,420	59,83	69,80	0,849	0,991
1,190	26,47	30,88	0,315	0,367	1,430	61,86	72,17	0,885	1,032
1,200	27,74	32,36	0,333	0,388	1,440	64,01	74,68	0,921	1,075
1,210	28,99	33,82	0,351	0,409	1,450	66,24	77,28	0,961	1,121
1,220	30,24	35,28	0,369	0,430	1,460	68,56	79,98	1,001	1,168
1,230	31,53	36,78	0,387	0,452	1,470	71,06	82,90	1,045	1,219
1,240	32,82	38,29	0,407	0,475	1,480	73,76	86,05	1,092	1,274
1,250	34,13	39,82	0,427	0,498	1,490	76,80	89,60	1,144	1,335
1,260	35,44	41,34	0,447	0,521	1,500	80,65	94,09	1,210	1,411

Volumgewichte von Salzsäuren verschiedener Konzentration

nach Lunge und Marchlewski

Volumgewicht bei $\frac{15^0}{4^0}$	100 Gewichtsteile enthalten bei chemisch reiner Säure Proz. HCl	1 Liter enthält kg HCl
1,040	8,16	0,085
1,045	9,16	0,096
1,050	10,17	0,107
1,055	11,18	0,118
1,060	12,19	0,129
1,065	13,19	0,141
1,070	14,17	0,152
1,075	15,16	0,163
1,080	16,15	0,174
1,085	17,13	0,186
1,090	18,11	0,197
1,095	19,06	0,209
1,100	20,01	0,220
1,105	20,97	0,232
1,110	21,92	0,243
1,115	22,86	0,255
1,120	23,82	0,267
1,125	24,78	0,278
1,130	25,75	0,291
1,135	26,70	0,303
1,140	27,66	0,315
1,145	28,61	0,328
1,150	29,57	0,340
1,155	30,55	0,353
1,160	31,52	0,366
1,165	32,49	0,379
1,170	33,46	0,392
1,175	34,42	0,404
1,180	35,39	0,418
1,185	36,31	0,430
1,190	37,23	0,443
1,195	38,16	0,456
1,200	39,11	0,469

Sachregister.